

# Nanomateriais Híbridos Baseados em Carbono para Aplicação como Eletrocatalisadores para Detecção de Poluentes Emergentes

Hugo Duarte Capela Novais Teixeira

Mestrado em Química

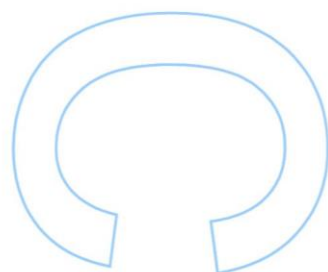
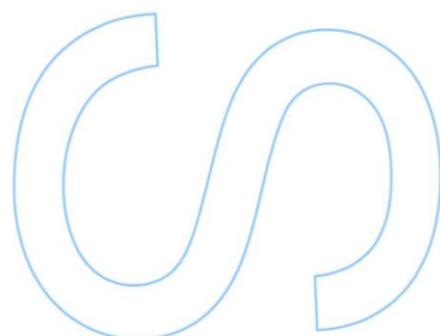
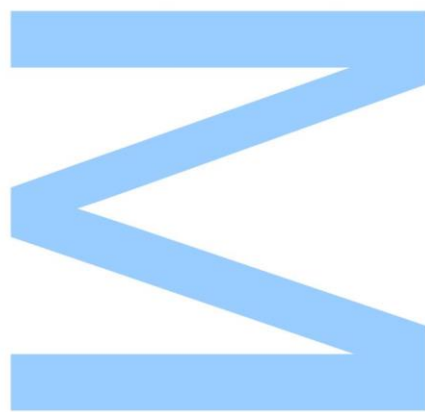
Departamento de Química e Bioquímica  
2017

## **Orientadora**

Professora Doutora Ana Cristina Freire, Professora Catedrática, FCUP

## **Coorientadora**

Doutora Diana Mónica de Mesquita Sousa Fernandes, Investigadora  
Auxiliar, LAQV-REQUIMTE

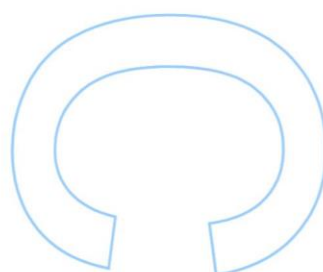
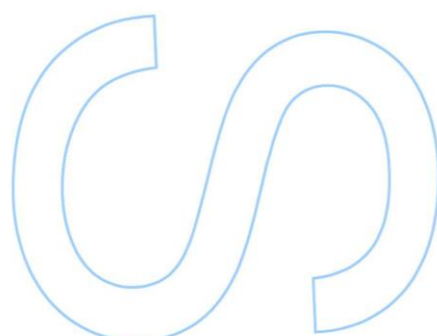
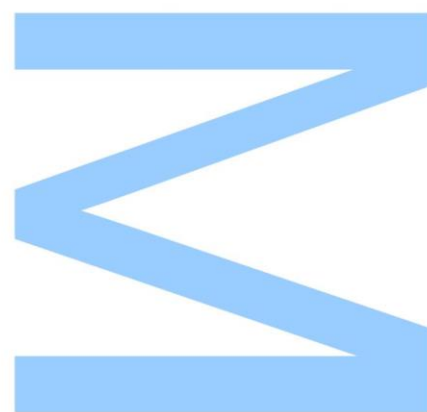




Todas as correções determinadas  
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_



Este trabalho foi financiado pelo FCT/MEC sob FEDER através da Operação NORTE-07-0124-FEDER-000067 – NANOCHEMISTRY, Programa FCT – UT Austin, projeto ref. ICDT/CTM-NAN/0025/2014) e sob o Programa PT2020, projeto project UID/QUI/50006/2013-POCI/01/0145/FEDER/007265 e o projeto “UniRCell”, ref. POCI-01-0145-FEDER-016422 na rede do Programa COMPETE.

## **FCT** Fundação para a Ciência e a Tecnologia

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



***The inertia of any system is the result of its interaction with the rest of the Universe. In other words, every particle in the universe exerts an influence on all other particles.***

**Mach's Principle**

***Aos meus Pais, ao meu Irmão, e aos meus Avós maternos e paternos.***

## Agradecimentos

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Universidade do Porto por me proporcionar as condições necessárias para a elaboração desta dissertação e por me ter aceite como estudante de Mestrado.

À Professora Doutora Ana Cristina Freire, minha orientadora, pelas suas sugestões e comentários valiosos que foram muito importantes para executar esta dissertação com sucesso.

À Doutora Diana Fernandes, minha coorientadora, pela orientação científica, dedicação e entusiasmo manifestado durante a realização da dissertação. Obrigado pela sua confiança depositada em mim ao longo destes anos. Foi um prazer trabalhar consigo.

A todos os colegas de laboratório, pelo companheirismo e boa disposição em particular à Teresa Teixeira.

À Papichaya Boonpothong, por me acompanhar em muitas sessões de escrita e me aturar.

Ao Hélder Oliveira, o meu companheiro de escrita e confidente. Obrigado pelo apoio e amizade incondicional ao longo destes anos.

À María Portillo, por estar sempre ao meu lado e ver sempre o lado positivo das coisas, mesmo quando tudo parece estar tão perdido. Obrigado e *Gracias* por acreditares mais nas minhas capacidades do que eu próprio acredito por vezes.

Por fim, mas não em último, ao meu irmão Filipe e aos meus Pais, pelo incentivo e apoio sempre presente.

## Resumo

O trabalho que serviu de base ao desenvolvimento desta dissertação no âmbito do Mestrado em Química teve como principal objetivo o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores para a deteção de poluentes emergentes.

Inicialmente procedeu-se à preparação de nanomateriais de carbono, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT através de dois métodos de síntese distintos: síntese mecanoquímica (MQ) e síntese por sonicação (US). Posteriormente foram preparados nanomateriais híbridos baseados em carbono (PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT) através da imobilização do polioxometalato (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) nos nanomateriais de carbono.

A caracterização dos nanomateriais foi realizada recorrendo à espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia fotoeletrónica de raios-X (XPS), provando uma imobilização bem-sucedida e que a integridade estrutural inicial de todos os nanomateriais foi conservada.

A caracterização eletroquímica dos diferentes nanomateriais preparados foi realizada com recurso a sondas eletroquímicas K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>] e [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> em KCl, através da modificação do eléctrodo com os todos os nanomateriais: GFx, SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US, permitindo assim determinar a área eletroativa de cada um dos eléctrodos. Adicionalmente, o comportamento eletroquímico de todos os nanomateriais preparados foi igualmente estudado numa solução tampão H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de pH 2,5. Os nanomateriais PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT (com POM) apresentavam 3 processos de redução/oxidação de Mo<sup>VI</sup> → Mo<sup>V</sup> no intervalo de potencial estudado.

Todos os nanomateriais foram posteriormente aplicados na deteção da carbamazepina (CBZ) na solução tampão Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (pH 6,89), por voltametria cíclica e de onda quadrada, verificando-se um aumento da intensidade de corrente para todos os eléctrodos modificados testados em relação ao eléctrodo não modificado. Mostrando que estes novos eletrocatalisadores possuem atividade electrocatalítica para a oxidação da CBZ em solução.

**Palavras-chave:** Nanomateriais híbridos, polioxometalatos, poluentes emergentes

## Abstract

The work that served as the basis for the development of this dissertation within the scope of the Masters in Chemistry had as main objective the development of new electrocatalysts for the detection of emerging pollutants.

Initially, carbon nanomaterials, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT were prepared by two different synthesis methods: mechanochemical synthesis (MQ) and sonication synthesis (US). Hybrid Carbon-based nanomaterials (PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx and PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT) were prepared by immobilizing the polyoxometalate (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) on carbon nanomaterials.

The characterization of nanomaterials was performed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectroscopies, proving a successful immobilization and the initial structural integrity of all nanomaterials was conserved.

The electrochemical characterization of the different nanomaterials prepared was performed using electrochemical probes such as K<sub>3</sub>(Fe(CN)<sub>6</sub>] and [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> in KCl, by modifying the electrode with all nanomaterials: GFx, SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ and C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US, allowing to determine the electroactive area of each of the electrodes. Additionally, the electrochemical behaviour of all prepared nanomaterials was also studied in a buffer solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of pH 2,5. The PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT nanomaterials presented reduction/oxidation processes of Mo<sup>VI</sup> → Mo<sup>V</sup> in the potential range studied.

All the nanomaterials were subsequently applied in the detection of carbamazepine (CBZ) in the Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> buffer solution (pH 6,89) by cyclic and square wave voltammetry, having been verify an increase in the current intensity for all modified electrodes tested. The results show that these new electrocatalysts have electrocatalytic activity for the oxidation of (CBZ) in solution.

**Keywords:** Hybrid nanomaterials, polyoxometalates, emerging pollutants



# Índice

Agradecimentos .....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Índice .....	ix
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas .....	xvi
Abreviaturas.....	xvii
Símbolos .....	xviii
Introdução.....	1
1.1 Poluentes Emergentes no Meio Ambiente.....	3
1.1.1 Carbamazepina .....	5
1.2 Nanomateriais de Carbono.....	6
1.2.1 Grafeno.....	6
1.2.2 Nanotubos de Carbono .....	7
1.2.3 Nitreto de Carbono Grafítico .....	8
1.3 Polioxometalatos .....	9
1.3.1 Anião Keggin .....	10
1.3.2 Derivados do Anião Keggin.....	12
1.3.2 Propriedades .....	13
1.3.3 Aplicações .....	14
1.4 Nanomateriais Híbridos .....	15
1.4.1 POMs@Materiais baseados em Carbono .....	15
1.4.2 Aplicações .....	16
1.5 Técnicas de Caracterização .....	17
1.5.1 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	17
1.5.2 Espectroscopia Fotoeletrónica de Raios X.....	18
1.6 Técnicas Eletroquímicas .....	18
1.6.1 Voltametria Cíclica .....	18
1.6.2 Voltametria de Onda Quadrada .....	21

1.7 Plano Geral .....	22
Parte Experimental .....	25
2.1 Reagentes e Solventes .....	27
2.2 Instrumentação.....	28
2.3 Preparação dos Materiais.....	28
2.3.1 Síntese do Nitreto de Carbono Grafítico ( $g-C_3N_4$ ) .....	28
2.3.2 Preparação dos nanomateriais híbridos baseados em carbono .....	29
2.3.2.1 Síntese dos nanomateriais $g-C_3N_4/GFx$ e $g-C_3N_4/SWCNT$ .....	29
2.3.2.1 Síntese dos nanomateriais híbridos baseados em nanomateriais de carbono .....	29
2.4 Estudos Eletroquímicos.....	29
Resultados e Discussão .....	33
3.1 Caracterização por FTIR .....	35
3.1.1 $GFx$ , $SWCNT$ e $g-C_3N_4$ .....	35
3.1.2 $g-C_3N_4/GFx$ e $g-C_3N_4/SWCNT$ .....	36
3.1.3 Nanomateriais híbridos baseados em nanomateriais de carbono .....	38
3.2 Caracterização por XPS .....	40
3.2.1 $GFx$ e $SWCNT$ .....	41
3.2.2 Nitreto de Carbono Grafítico .....	42
3.2.3 $g-C_3N_4/GFx$ e $g-C_3N_4/SWCNT$ .....	43
3.2.4 $PMo_{12}@g-C_3N_4$ .....	46
3.2.5 $PMo_{12}@g-C_3N_4/GFx$ e $PMo_{12}@g-C_3N_4/SWCNT$ .....	48
3.3 Caracterização Eletroquímica.....	54
3.3.1 Cálculo da Área Eletroquímica.....	54
3.3.2 Caracterização Eletroquímica dos Nanomateriais Híbridos.....	63
3.3.3 Estudo Eletroquímico para a Detecção da Carbamazepina em Solução .....	71
3.3.3.1 Eléctrodo de Carbono Vítreo Não Modificado .....	72
3.3.3.2 Eléctrodo de Carbono Vítreo Modificado com Nanomateriais de Carbono .....	76
3.3.3.3 Eléctrodo de Carbono Vítreo Modificado com Nanomateriais Híbridos .....	83
Conclusões.....	89
Bibliografia.....	93

# Índice de Figuras

Fig. 1: Estrutura molecular da carbamazepina (CBZ).....	5
Fig. 2: Ilustração da folha de grafeno.....	7
Fig. 3: Diversos nanomateriais de carbono: (a) SWCNT e (b) MWCNT (adaptado da Ref. <sup>24</sup> ).....	8
Fig. 4: Estruturas de (a) s-triazina e (b) heptazina do alótropo g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	9
Fig. 5: Representação estrutural do heteropolianião do tipo $\alpha$ -Keggin: (a) as esferas vermelhas representam os átomos de oxigénio, a esfera amarela o heteroátomo primário central e as esferas verdes representam os iões metálicos M; (b) representação poliédrica .....	11
Fig. 6: Representações poliédricas das cinco rotações dos isómeros Baker-Figgis do anião de Keggin. Nas estruturas $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ e $\epsilon$ , um, dois, três e quatro grupos M <sub>3</sub> O <sub>13</sub> sofreram rotações de 60° .....	12
Fig. 7: Representação poliédrica de (a) anião $\alpha$ -Keggin (b) anião lacunar e (c) anião mono-substituído. ....	12
Fig. 8: Esquema de varrimento de potencial em voltametria cíclica (a) e voltamograma cíclico para um sistema reversível (b): $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm <sup>-3</sup> de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] + 1 mol dm <sup>-3</sup> de KCl à velocidade de 0,100 V s <sup>-1</sup> . ....	19
Fig. 9: Forma de onda do potencial-tempo para a voltametria de onda quadrada.....	22
Fig. 10: Esquema da modificação do eletrodo modificado. ....	31
Fig. 11: Espectros infravermelhos do grafeno (a) nanotubos de carbono (b) e nitreto de carbono grafítico (c). ....	36
Fig. 12: Espectros de FTIR do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_MQ, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_US, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_MQ e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_US.....	37
Fig. 13: Espectros de FTIR do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_MQ, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_US, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_MQ e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_US com os respetivos materiais iniciais.....	38

Fig. 14: Comparação dos espectros infravermelhos entre os vários nanomateriais finais e iniciais.....	39
Fig. 15: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c) do GFx. ....	41
Fig. 16: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), O 1s (b) dos SWCNT.....	42
Fig. 17 Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c) do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	43
Fig. 18 Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (c) e O 1s (e) do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_MQ e deconvolução do C 1s (b), N 1s (d) e O 1s (f) do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_US. ....	45
Fig. 19: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (c) e O 1s (e) do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_MQ e deconvolução do C 1s (b), N 1s (d) e O 1s (f) do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_US.....	46
Fig. 20: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), P 2p (d) e Mo 3d (e) do PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	48
Fig. 21: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), P 2p (d) e Mo 3d (e) do PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx.....	50
Fig. 22: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), P 2p (d) e Mo 3d (e) do POM@g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT. ....	51
Fig. 23: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100 V s <sup>-1</sup> ) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a) eletrodo não modificado, (c) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (e) GFx e (g) SWCNT na solução eletrólito de [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> . ....	55
Fig. 24: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100 V s <sup>-1</sup> ) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_MQ, (c) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_US, (e) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_MQ, (g) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_US na solução eletrólito de [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> . ....	56

Fig. 25: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ ) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (e)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  na solução eletrólito de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . ..... 57

Fig. 26: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ ) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a) eletrodo não modificado, (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (e)  $\text{GFx}$ , (g)  $\text{SWCNT}$  na solução eletrólito de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . ..... 59

Fig. 27: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ ) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_MQ}$ , (c)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_US}$ , (e)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$ , (g)  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$  na solução eletrólito de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . ..... 60

Fig. 28: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ ) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (e)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  na solução eletrólito de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ . ..... 61

Fig. 29: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$  na solução tampão  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1  $\text{mol dm}^{-3}$ ) de pH 2,5 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ , (b), (c) e (c) representação linear de  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$  para os pares de picos de oxidação/redução  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$ . ..... 64

Fig. 30: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  na solução tampão  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1  $\text{mol dm}^{-3}$ ) de pH 2,5 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ , (b), (c) e (c) representação linear de  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$  para os pares de picos de oxidação/redução  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$ . ..... 66

Fig. 31: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  na solução tampão  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1  $\text{mol dm}^{-3}$ ) de pH 2,5 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ , (b), (c) e (c) representação linear de  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$  para os pares de picos de oxidação/redução  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$ . ..... 68

Fig. 32: Mecanismo de reação provável para a eletro-oxidação da carbamazepina (adaptado da Ref. <sup>19</sup>). ..... 72

Fig. 33: Voltamogramas cíclicos do elétrodo de carbono vítreo sem modificação (a) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  e a respetiva representação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  (b). ..... 73

Fig. 34: Comparação entre os dois voltamogramas cíclicos a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  do elétrodo de carbono vítreo não modificado em soluções contendo carbamazepina (linha preta) e não contendo carbamazepina (linha vermelha). ..... 74

Fig. 35: Voltamogramas de onda quadrada do elétrodo limpo (a) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina numa solução tampão de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento de potencial entre 0,005 e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  e a respetiva representação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  (b). ..... 74

Fig. 36: Comparação entre os dois voltamogramas de onda quadrada a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  do elétrodo de carbono vítreo não modificado em soluções contendo carbamazepina (linha preta) e não contendo carbamazepina (linha vermelha). ..... 75

Fig. 37: Voltamogramas cíclicos do elétrodo modificado com (a) GFx, (b) SWCNT, (c) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GFX\_MQ}$ , (d) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GFX\_US}$ , (e) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$ , (f) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$  e (g) g- $\text{C}_3\text{N}_4$  numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 77

Fig. 38: Comparação dos voltamogramas cíclicos a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$  do elétrodo de carbono vítreo não modificado (linha verde) e os elétrodos modificados com os nanomateriais (a) GFx, (b) SWCNT, (c) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GFX\_MQ}$ , (d) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GFX\_US}$ , (e) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$ , (f) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$  e (g) g- $\text{C}_3\text{N}_4$  (linha preta) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89. .... 79

Fig. 39: Voltamogramas de onda quadrada do elétrodo modificado com (a) GFx, (b) SWCNT, (c) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GFX\_MQ}$ , (d) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GFX\_US}$ , (e) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$ , (f) g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$  e (g) g- $\text{C}_3\text{N}_4$  numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 80

Fig. 40: Comparação dos voltamogramas de onda quadrada a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo não modificado (linha verde) e os eletrodos modificados com os nanomateriais (a) GFx, (b) SWCNT, (c)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_MQ}$ , (d)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_US}$ , (e)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$ , (f)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$  e (g)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (linha preta) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89. .... 82

Fig. 41: Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com (a)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6.89 para diferentes velocidades de varrimento entre  $0,005$  e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ . .... 83

Fig. 42: Comparação dos voltamogramas cíclicos a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo não modificado e os eletrodos modificados com os nanomateriais híbridos (a)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  (linha preta) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89. .... 85

Fig. 43: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com (a)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento entre  $0,005$  e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ . .... 86

Fig. 44: Comparação dos voltamogramas de onda quadrada a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo não modificado e os eletrodos modificados com os nanomateriais híbridos (a)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  (linha preta) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89. .... 87

## Índice de Tabelas

Tab. 1: Percentagens atômicas superficiais para os nanomateriais preparados. ....	40
Tab. 2: Energias de ligação de cada componente para o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , GFx, SWCNT, N-FLG, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_MQ e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_US obtido por deconvolução dos espectros XPS.....	52
Tab. 3: Energias de ligação de cada componente para o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_MQ e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_US, PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx e PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT obtido por deconvolução dos espectros XPS.....	53
Tab. 4: Áreas eletroativas ( <i>i</i> <sub>pa</sub> ) dos diferentes elétrodos (limpo e modificados) nas duas soluções eletrólito usadas.....	62
Tab. 5: Resultados obtidos dos voltamogramas cíclicos dos elétrodos modificados com PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx e PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT na solução tampão Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1 mol dm <sup>-3</sup> ) de pH 2,5 a 0,100 V s <sup>-1</sup> para três (dos quatro) para os picos de Mo <sub>1</sub> a Mo <sub>3</sub> . ....	69
Tab. 6: Valores dos graus de coberturas (nmol cm <sup>-2</sup> ) para os compostos PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx e PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT.....	70



## Abreviaturas

CBZ – Carbamazepina

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

SWCNT – Nanotubos de carbono de parede única (*single-walled carbon nanotubes*)

GfX – Folha de grafeno (*graphene sheet*)

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – Nitreto de carbono grafítico (*graphitic carbon nitride*)

DMF – Dimetilformamida

ACN – Acetonitrilo

GCE – Eléctrodo de carbono vítreo (*glassy carbon electrode*)

POM – Polioxometalato

PMo<sub>12</sub> – Polioxometalato H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>

XPS – Espectroscopia fotoeletrónica de raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

FTIR – Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

CV – Voltametria Cíclica (*cyclic Voltammetry*)

SWV – Voltametria de onda quadrada (*square wave voltammetry*)

## Símbolos

$A$  - Área geométrica do eletrodo

$E_{pc}$  - Pico do potencial catódico

$E_{pa}$  - Pico do potencial anódico

$E_{1/2}$  - Potencial a meia altura

$F$  - Constante de Faraday

$I_{pc}$  - Corrente de pico catódico

$I_{pa}$  - Corrente de pico anódico

$n$  - Número de eletrões

$T$  - Temperatura

$\Gamma$  - Grau de cobertura eletroquímica

$D_R$  - Coeficiente de difusão

$[R]_{\infty}$  - Concentração das espécies

$v$  - Velocidade de varrimento

$\Delta E_p$  - Separação entre picos

# Capítulo 1

---

## Introdução



# 1. Introdução

## 1.1 Poluentes Emergentes no Meio Ambiente

A presença de produtos farmacêuticos e dos seus metabolitos, como poluentes emergentes em ambientes aquáticos, recebem recentemente muita atenção<sup>1-5</sup>. Estes podem entrar no meio ambiente e causar efeitos adversos para a saúde humana e ecológica. É um problema emergente e corre o risco de ter um efeito sério na vida selvagem e na humanidade<sup>6</sup>. Uma grande variedade de produtos farmacêuticos, incluindo beta-bloqueadores, simpaticomiméticos, reguladores de lipídios, antibióticos e assim por diante, são frequentemente detetados em ambientes aquáticos com níveis de concentração até microgramas por litro.

O uso veterinário e humano geralmente é reconhecido como a fonte mais relevante para esta nova classe de poluentes ambientais<sup>7</sup>. Na verdade, muitas das substâncias ativas utilizadas para tratar doenças são excretadas como metabolitos ativos. Além disso, a disposição inadequada de medicamentos expirados pode contribuir para a contaminação do meio ambiente. Alguns desses compostos são parcialmente removidos em tratamentos convencionais biológicos, uma vez que são encontrados em concentrações significativas em efluentes de tratamento de águas residuais e, portanto, em águas superficiais. Se a presença destes compostos no meio ambiente possa ser prejudicial para o homem e para os organismos vivos ainda está em discussão. Embora essas substâncias tenham a capacidade de causar efeitos biológicos, nenhuma indicação é encontrada na literatura sobre a sua persistência no meio ambiente após o seu lançamento no meio e as interações reais que eles possuem com os organismos vivos nas concentrações em que são encontradas nas águas superficiais. Quanto à persistência, tem sido relatado que alguns poluentes podem sofrer transformações fotoquímicas, através de absorção direta de luz<sup>8</sup> através das quais as suas características podem ser modificadas.

Hoje em dia, mais de 700 poluentes emergentes, seus metabolitos e produtos de transformação, estão listados como presentes no meio aquático europeu<sup>9-10</sup>. Os poluentes emergentes são definidos como produtos químicos sintéticos ou de ocorrência natural que não são comumente monitorados no ambiente, mas que podem entrar no meio ambiente e causar efeitos ecológicos e/ou efeitos nocivos para a saúde humana<sup>9</sup>. Em alguns casos, o lançamento de poluentes emergentes para o meio

ambiente já ocorreu há muito tempo, mas estes podem não ser detetados até que novos métodos de deteção sejam desenvolvidos. Noutros casos, a síntese de novos produtos químicos ou mudanças no seu uso pode levar à criação de novas fontes de poluentes emergentes.

A par do seu potencial impacto, as ações são urgentemente necessárias. Atualmente, os métodos de amostragem e análise não estão bem estabelecidos, sendo tipicamente focados em certas classes de poluentes emergentes.

Os limites de deteção são demasiados altos para um grande número de poluentes emergentes conhecidos, não sendo assim, a sua avaliação de risco adequada. Para outros poluentes emergentes o desenvolvimento de métodos de deteção e remoção ainda se encontra na sua infância. As técnicas instrumentais ultrasensíveis avançadas devem ser usadas para a determinação quantitativa e qualitativa dos poluentes emergentes e devem ter como sua prioridade a deteção dos mesmos em água, matéria suspensa, solo e biota.

Os dados sobre as propriedades dos poluentes emergentes e dos seus metabólitos que determinam o seu destino no meio ambiente geralmente não estão disponíveis. As pesquisas nacionais sobre qualidade da água geralmente utilizam diferentes parâmetros para a avaliação da qualidade desta e muitas vezes não incluem os poluentes emergentes. Um monitoramento harmonizado das águas superficiais e subterrâneas ainda não foi alcançado e é urgentemente necessário em Portugal e na União Europeia para não falar das várias zonas a nível mundial que nem saneamento têm. Por isso, as diretrizes presentes nos modelos ambientais e que avaliam o destino dos poluentes emergentes está em falta e deve ser desenvolvido a nível local e global.

O principal objetivo da avaliação de risco é a proteção geral das comunidades ecológicas no meio aquático e na saúde humana. Por isso, são necessários novos métodos para avaliar os riscos acumulados das exposições combinadas a vários estimulantes, incluindo misturas de poluentes emergentes numa abordagem a múltiplas escalas.

Uma combinação de regulamentos e medidas de gestão em relação ao uso/emissão dos poluentes emergentes no meio ambiente, bem como a sua ocorrência no meio ambiente são fundamentais para alcançar uma administração eficiente dos recursos hídricos que cada vez são mais escassos e necessários à vida e ao equilíbrio sustentável desta no planeta.

### 1.1.1 Carbamazepina

A carbamazepina (CBZ) (Fig.1), quimicamente conhecida como *5H-dizbenzo[b,f]azepina-5-carboxamida* (nome IUPAC), é um anticonvulsivo, antiepilético e estabilizante de humor usado principalmente no tratamento da epilepsia e distúrbio bipolar, podendo ser administrado no tratamento de outras doenças<sup>11</sup>.

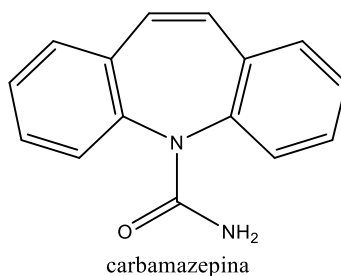


Fig. 1: Estrutura molecular da carbamazepina (CBZ).

Devido ao seu vasto uso no tratamento de várias doenças, em diferentes dosagens e medicamentos, a carbamazepina tornou-se um dos poluentes emergentes ao nível do solo e água<sup>12</sup>, e tendo sido proposta como um marcador antropogénico em ambientes aquáticos<sup>13</sup>. A presença da carbamazepina nos ambientes aquáticos ocorre maioritariamente através de excreções humanas contendo porções não absorvidas e seus metabolitos, e devido a medicamentos não consumidos ou fora de prazo<sup>14</sup>. Estudos têm demonstrado que apenas uma porção inferior a 10% da carbamazepina consegue ser eliminada durante o tratamento de águas, tendo-se detetado concentrações até  $1.075 \mu\text{g L}^{-1}$  (4.5 nM) em amostras de água provenientes de ambientes aquáticos e até  $0.610 \mu\text{g L}^{-1}$  (2.6 nM) em amostras de água provenientes do solo<sup>15</sup>. Uma vez libertada para o ambiente, a carbamazepina torna-se altamente resistente à biodegradação, fazendo com que a sua presença seja frequentemente encontrada em ecossistemas aquáticos pelo mundo, sendo inadvertidamente ingerida pelo ser humano. Apesar de serem detetados vestígios de carbamazepina (de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), é necessário ter em consideração os efeitos de uma prolongada exposição a fármacos como a carbamazepina na saúde pública e nos ecossistemas aquáticos. Adicionalmente, o desconhecido sinergismo da carbamazepina com outros fármacos também se pode apresentar como um potencial problema<sup>16</sup>. Consequentemente, a ocorrência e eliminação de fármacos no ambiente aquáticos tem sido reconhecida como um dos problemas emergentes da química ambiental e analítica na última década. A determinação destes compostos através de metodologias mais rápidas e precisas é,

portanto, altamente desejada.

Vários métodos analíticos têm surgido para a determinação da carbamazepina, sendo as mais comuns baseadas em técnicas de cromatografia, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a detecção UV<sup>17</sup>, cromatografia líquida acoplada a espectroscopia de massa (LC-MS)<sup>18</sup>, entre outras, devido à elevada sensibilidade, seletividade e aos baixos limites de quantificação que se conseguem obter (de ng L<sup>-1</sup> a µg L<sup>-1</sup>). Comparativamente, os métodos voltamétricos são menos adotados e poucos presentes na literatura<sup>19</sup>. No entanto, e enquanto que estes métodos requerem muitas vezes o uso de equipamento complexo e dispendioso, sendo por vezes necessário várias etapas e um maior consumo de tempo, os métodos voltamétricos conseguem ser muito rápidos, simples e sensíveis, podendo também ser portáteis.

## 1.2 Nanomateriais de Carbono

Nas últimas três décadas os nanomateriais de carbono têm atraído muita atenção por parte da comunidade científica devido às suas propriedades eletrónicas, óticas, térmicas, mecânicas e químicas. Enquanto os primeiros trabalhos mostravam que estas propriedades poderiam permitir alta performance em aplicações selecionadas, questões que envolvem a heterogeneidade estrutural e a montagem imprecisa têm impedido a implementação sólida e fiável de nanomateriais de carbono em tecnologias generalizadas. No entanto, com os recentes avanços na síntese, classificação e técnicas de montagem, os nanomateriais de carbono estão a experimentar um interesse renovado como a base de inúmeras tecnologias. Entre os materiais de carbono mais utilizados atualmente encontram-se os nanotubos de carbono e o grafeno.

### 1.2.1 Grafeno

Nos últimos anos tem-se testemunhado muitos avanços na investigação sobre o grafeno (Fig. 2), bem como um avanço significativo na produção em massa deste material. Este material tem a espessura de um átomo de carbono e combina de uma forma única a extrema resistividade mecânica, a excecionalmente elevada condutividade elétrica e térmica, permeabilidade a gases, bem como muitas outras propriedades, as quais o tornam altamente atrativo para inúmeras aplicações. Duas das



mais importantes características que o grafeno apresenta são a sua área superficial (valor teórico de  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>20</sup>, a outra é que ambos os lados da folha de grafeno estão disponíveis para absorção molecular. O grande sistema de elétrons  $\pi$ -deslocalizados do grafeno pode formar uma forte interação de empilhamento com o anel de benzeno<sup>21</sup>.

O grafeno será de interesse ainda maior para aplicações industriais quando este for produzido em escala mantendo o mesmo desempenho excepcional, tal como acontece em laboratórios de pesquisa.

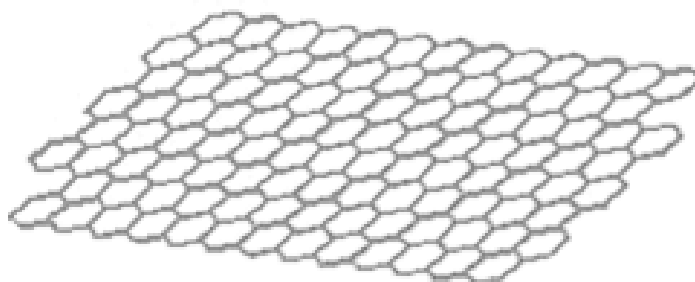


Fig. 2: Ilustração da folha de grafeno.

### 1.2.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono podem ser considerados como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro. Os nanotubos podem se dividir em *single-walled* (SWCNTs) que são formados por uma única parede e *multi-walled* (MWCNTs) que por sua vez podem ter múltiplas paredes (Fig. 3). As suas áreas de superfície podem variar entre  $150\text{-}1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>22</sup>.

Estes materiais têm propriedades elétricas únicas e uma condutividade térmica maior do que o diamante<sup>23</sup>. Têm ótimas propriedades mecânicas, onde a rigidez e a resistência são superiores a qualquer material corrente. Os nanotubos de carbono oferecem enormes oportunidades para o desenvolvimento de novos sistemas de materiais. Além disto, os nanotubos de carbono podem ser facilmente funcionalizados de forma a proporcionar uma interação mais seletiva.

Sendo escolhida uma modificação adequada, as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono podem ser deliberadamente aperfeiçoadas. Uma vez que as propriedades elétricas dos nanotubos de carbono estão fortemente relacionadas com sistema de elétrons deslocalizado, obviamente, qualquer modificação química dos nanotubos de carbono irá influenciar as suas propriedades. Até ao momento, os

nanotubos de carbono têm sido os nanomateriais mais utilizados na preparação de novos materiais, levando desta forma a centenas de artigos de revisão.

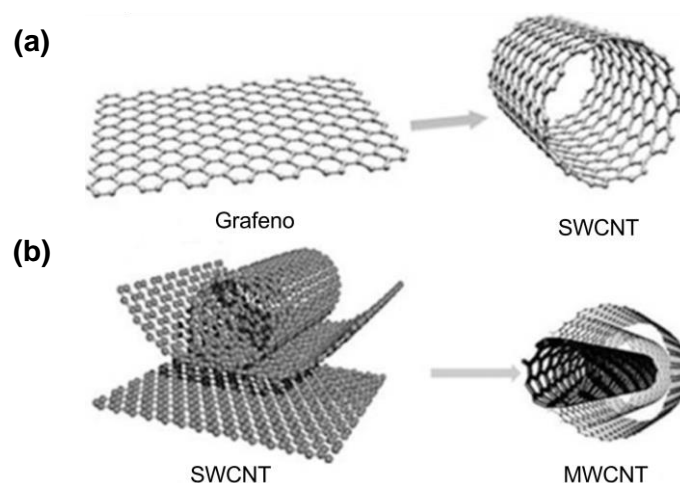


Fig. 3: Diversos nanomateriais de carbono: (a) SWCNT e (b) MWCNT (adaptado da Ref. <sup>24</sup>).

### 1.2.3 Nitreto de Carbono Grafítico

Os nitretos de carbono grafítico são, simplesmente, compostos de carbono e azoto. Estes dois elementos são os formadores da sua estrutura base<sup>25-26</sup>. O nitreto de carbono ( $C_3N_4$ ) não é novo, e é considerado um dos polímeros artificiais mais antigos relatados na literatura científica. A história dos polímeros  $C_3N_4$  e dos seus precursores remonta a 1834 e foi desenvolvida por Berzelius e nomeado por Liebig<sup>27</sup>.

Em geral, o g- $C_3N_4$  pode ser fabricado por uma policondensação ou uma pirólise de vários precursores ricos em azoto, tais como cianamida<sup>28-29</sup>, dicianodiamida<sup>30</sup>, melamina<sup>31</sup>, derivados de melamina<sup>32</sup>, ureia<sup>33-34</sup> e outros<sup>35</sup>. As propriedades físico-químicas do g- $C_3N_4$  podem ser muito afetadas pelo tipo de precursores e pelos parâmetros de reação. Por exemplo, o hiato energético do g- $C_3N_4$  derivado de diferentes precursores varia de 2,58 a 2,89 eV<sup>36</sup>.

Sendo o alótropo mais estável entre os materiais de nitretos de carbono, o g- $C_3N_4$  pode permanecer estável face a variações térmicas (até 600 °C no ar) e químicas devido à estrutura do anel s-triazina ou heptazina (Fig. 4). Além disso, o g- $C_3N_4$  possui um hiato energético médio e uma boa estabilidade físico-química. Por outro lado, este possui uma baixa área superficial (cerca de 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), ao contrário do grafeno e dos nanotubos de carbono.

Poucos relatórios investigam sistematicamente a estrutura eletrônica do  $g-C_3N_4$ <sup>37</sup>. Um modelo de  $a-CN_x$  foi estabelecido, propondo um estado de densidade que demonstra uma relação entre a transferência de elétrons e a estrutura de bandas de energia envolvidas na transferência eletrônica, por outras palavras, a transferência eletrônica depende do hiato energético<sup>38</sup>. O par de elétrons livre do azoto é considerado para a sua estrutura, influenciando o hiato energético. Portanto, o par de elétrons livre do azoto desempenha um papel importante na estrutura eletrônica do nitreto de carbono. Desta forma, a influência do teor de azoto é determinante para as suas propriedades<sup>39</sup>.

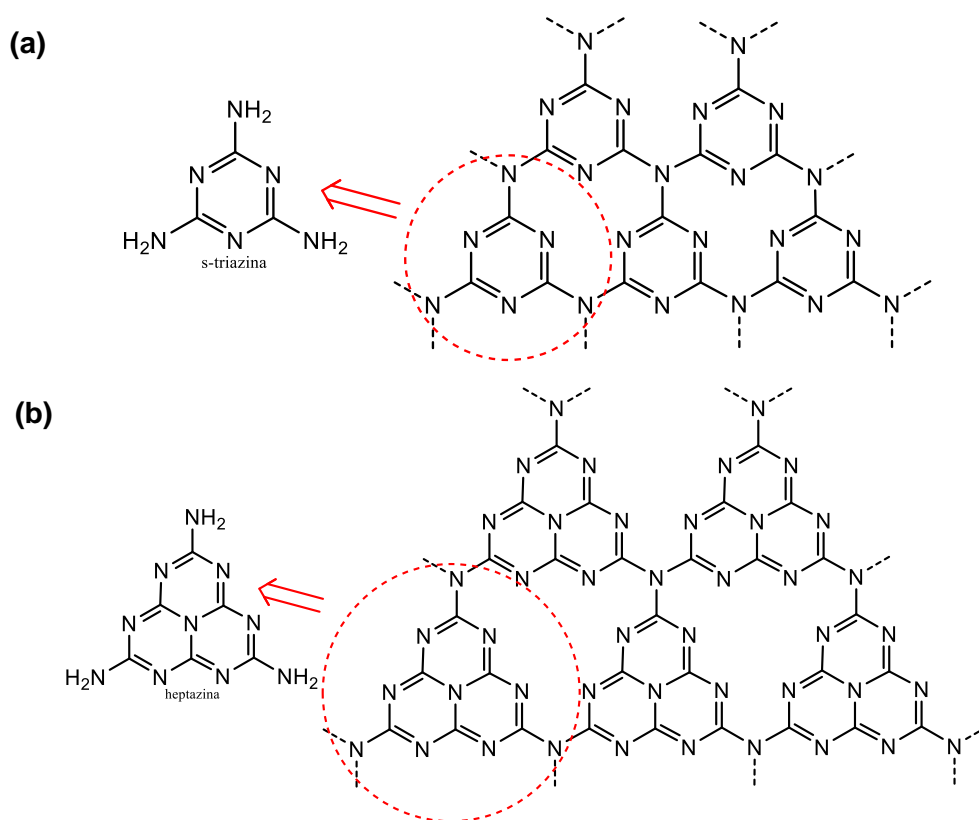


Fig. 4: Estruturas de (a) s-triazina e (b) heptazina do alótropo  $g-C_3N_4$ .

### 1.3 Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POMs) são agregados moleculares inorgânicos baseados em ligações metal-oxigênio<sup>40</sup> que são caracterizados pelos centros metálicos ou átomos adenda, M, os diferentes tipos de oxigênios que os rodeiam, O, e outros elementos que fazem parte do agregado. Estes compostos têm apresentado nas últimas décadas um

interesse crescente, explicado à custa das suas importantes propriedades, reatividade e versatilidade em termos de estrutura molecular e elétrica, que favorecem a sua aplicação em diversificadas áreas como a catálise<sup>41</sup>, eletroquímica<sup>41</sup>, medicina<sup>42</sup>, ciência dos materiais<sup>43-44</sup> e química analítica<sup>45-46</sup>.

Os POMs são constituídos por unidades poliédricas  $MO_x$ , geralmente octaedros  $MO_6$ , os quais podem partilhar vértices, arestas ou menos frequentemente, faces<sup>40</sup>.

Nos POMs pode-se considerar duas classes representativas: os isopolianiões ( $[M_xO_y]^{m-}$ ) e os heteropolianiões ( $[X_zM_xO_y]^{n-}$ ). Os isopolianiões são compostos por dois tipos de elementos, oxigénio e um metal, nomeadamente  $V^V$ ,  $Nb^V$ ,  $Mo^VI$ ,  $Ta^V$  e  $W^VI$ . Por outro lado, os heteropolianiões, para além do oxigénio e do metal, são caracterizados pela presença de um heteroátomo X, geralmente do bloco *p* ou *d*. O metal M encontra-se no seu estado de oxidação mais elevado (configuração eletrónica  $d^0$  ou  $d^1$ ) e os seus átomos são designados por átomos adenda, por serem os constituintes principais responsáveis pela estrutura dos POMs.

Este heteroátomo é essencial para a manutenção da estrutura básica do heteropolianião, não podendo ser removido ou substituído quimicamente sem causar a destruição do anião. Em alguns casos há ainda heteroátomos secundários que podem por sua vez ser libertados da estrutura do heteropolianião, resultando uma subunidade polioxoaniónica estável<sup>40, 46</sup>.

Os heteropolianiões são considerados uma espécie estável uma vez que não sofrem polimerização após a sua formação, isto porque a forte polarização dos oxigénios terminais em relação ao interior do heteropolianião (devido à ligação  $\pi$ ) provoca o fim de qualquer polimerização. Isto resulta na existência de estruturas organizadas em unidades discretas<sup>47</sup>. Nesta dissertação irá apenas abordar-se o heteropolianião cujo centro metálico é o molibdénio (Mo), tratando-se de um polioxomolibdato.

### 1.3.1 Anião Keggin

A estrutura do anião de Keggin, que deve o seu nome ao autor que fez a sua primeira caracterização estrutural, consiste num heteropolianião de fórmula geral  $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $XM_{12}$ ), onde  $M = Mo^VI$ ,  $W^VI$  e  $X = P^V$ ,  $As^V$ ,  $Ge^{IV}$ ,  $Si^{IV}$ ,  $B^{III}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Co^{II}$ , entre outros, apresentando uma simetria tetraédrica (Fig. 5). Os aniões de Keggin também podem conter mais que um tipo de átomo adenda, como acontece no  $[PW_{11}VO_{40}]^{4-}$  ou  $[SiMo_3W_9O_{40}]^{4-}$ . Estes são chamados de heteropolianiões mistos<sup>40</sup>.

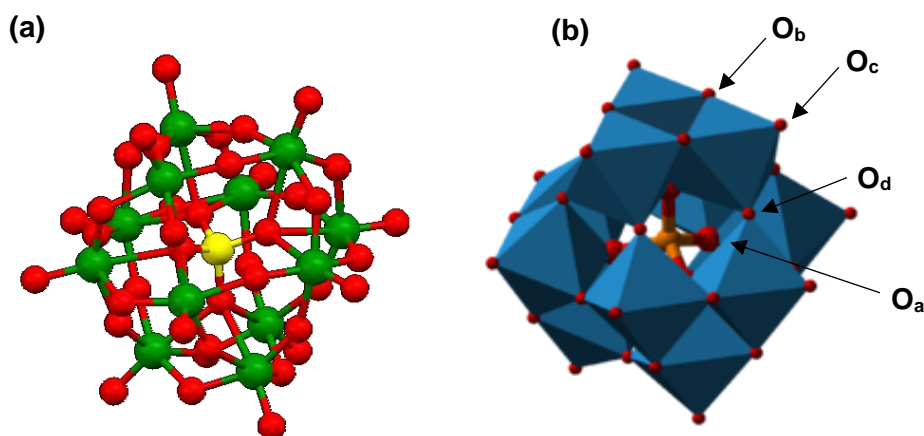


Fig. 5: Representação estrutural do heteropolianião do tipo  $\alpha$ -Keggin: (a) as esferas vermelhas representam os átomos de oxigénio, a esfera amarela o heteroátomo primário central e as esferas verdes representam os iões metálicos M; (b) representação poliédrica

No anião Keggin o grupo central  $XO_4$  encontra-se rodeado por doze octaedros  $MO_6$ , reunidos em quatro grupos de três octaedros  $M_3O_{13}$  que partilham arestas entre si. Cada grupo  $MO_6$  partilha três átomos de oxigénio dentro do mesmo grupo  $M_3O_{13}$  e outros dois com octaedros de grupos  $M_3O_{13}$  vizinhos. Dentro do mesmo grupo  $M_3O_{13}$ , cada metal partilha dois átomos de oxigénio com dois metais vizinhos com o heteroátomo primário X. O átomo metálico M é deslocado para fora da posição central do octaedro  $MO_6$ , na direção do oxigénio não partilhado. Como resultado, os oxigénios podem ser classificados de acordo com a posição que ocupam na estrutura do anião de Keggin<sup>40, 48</sup> (Fig. 5):

- $O_a$  – Oxigénio partilhado entre cada três octaedros do grupo  $M_3O_{13}$  e com o grupo  $XO_4$ ;
- $O_b$  – Oxigénio partilhado entre octaedros do mesmo grupo  $M_3O_{13}$ ;
- $O_c$  – Oxigénio partilhado entre octaedros de diferentes grupos  $M_3O_{13}$ ;
- $O_d$  – Oxigénio do grupo  $MO_6$  não partilhado (oxigénio terminal).

Ao contrário do que seria de esperar da representação estrutural, o anião Keggin, como a maior parte dos polianíões tem um arranjo fechado de átomos de oxigénio, e o ião metálico M não se encontra exatamente no centro do poliedro<sup>40, 48-49</sup>.

A fórmula isomérica  $\alpha$  do anião de Keggin é a mais estável, na qual todos os centros metálicos são equivalentes, Baker and Figgis<sup>50</sup> propuseram que este anião de Keggin pode apresentar mais quatro isómeros geométricos diferentes, além do  $\alpha$ ,

nomeadamente  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ . Estes aniões foram obtidos por rotações sucessivas de  $60^\circ$  de cada um dos grupos  $M_3O_{13}$  (Fig. 6). Apesar da existência destes cinco isómeros possíveis, o  $\alpha$  e  $\beta$  são os mais comuns na literatura como consequência da sua maior estabilidade.

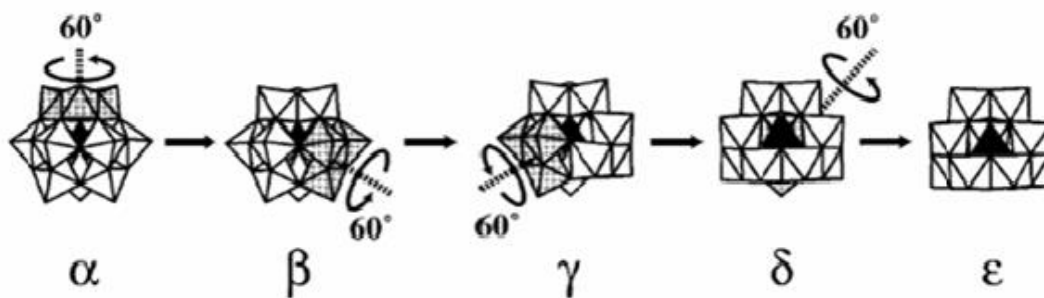


Fig. 6: Representações poliédricas das cinco rotações dos isómeros Baker-Figgis do anião de Keggin. Nas estruturas  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ , um, dois, três e quatro grupos  $M_3O_{13}$  sofreram rotações de  $60^\circ$ .

O prefixo  $\alpha$  será omitido ao longo deste relatório, uma vez que se trata de isómeros do anião em estudo.

### 1.3.2 Derivados do Anião Keggin

A partir do anião de Keggin podem-se obter as espécies lacunares por remoção de um ou mais grupos  $MO_x$ , em que o átomo de oxigénio é um oxigénio terminal.

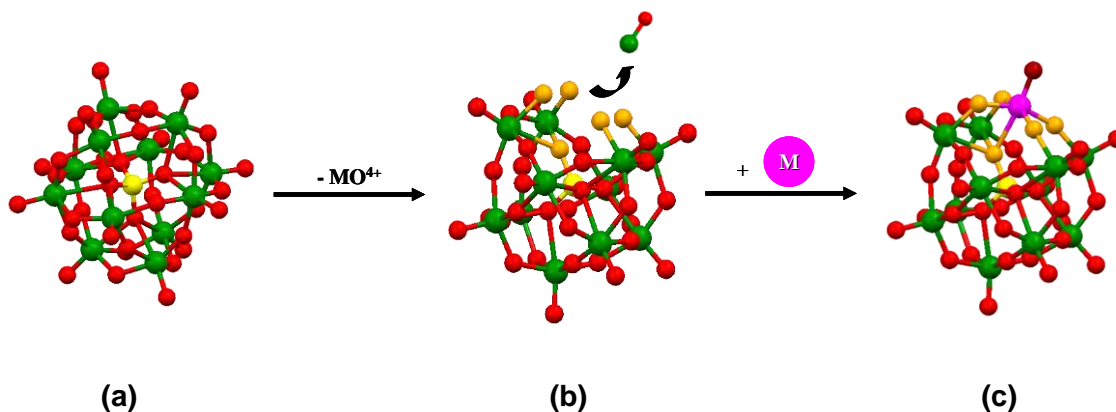


Fig. 7: Representação poliédrica de (a) anião  $\alpha$ -Keggin (b) anião lacunar e (c) anião mono-substituído.

Nos aniões monolacunares, com formula geral  $[XM_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$  ( $XM_{11}$ ), irá corresponder à eliminação de um grupo  $MO^{4+}$  formado por qualquer um dos doze átomos adenda (M) do anião Keggin  $MX_{12}$  com o seu oxigénio terminal (Fig. 7 (b)) dando origem a uma lacuna com cinco átomos de oxigénio que são potencialmente coordenantes e podem facilmente reagir com catiões metálicos de forma tetra- ou pentadentada do bloco *d* ou *p*.

A partir do anião de Keggin podem ainda ser removidos mais do que um grupo  $MO^{4+}$ . Por exemplo, as espécies trilacunares  $[XM_9O_{34}]^{(n+6)-}$  ( $XM_9$ ), resultam da remoção de 3 grupos  $MO^{4+}$  de três octaedros diferentes e de átomos de oxigénio associados (fragmentos  $M_3O_6^{6+}$ ).

### 1.3.2 Propriedades

A dimensão iónica dos heteropolianiões pode ser extremamente elevada, assim como as suas massas molares, podendo chegar aos  $4000 \text{ g mol}^{-1}$ <sup>51</sup>. Estes podem ter cargas variáveis, conforme a estrutura e o tipo de elementos que os constituem. Nos cristais, as atrações eletroestáticas entre os heteropolianiões e os contra-catiões são de baixa intensidade, devido ao afastamento dos centros de carga. Por outro lado, o facto dos átomos de oxigénio terminais, como resultado da ligação  $\pi$  M-O, estarem fortemente polarizados em direção ao interior do heteropolianião e não noutras direções, faz diminuir drasticamente ou torna inexistente a tração de van der Waals entre os vários polianiões<sup>52</sup>. Estas duas razões são as responsáveis por uma baixa energia de rede de sais contendo heteropolianiões. Sendo, ainda a energia de solvatação dos polianiões baixa, vai resultar que a solubilidade dos sais referidos é essencialmente determinada pelo tipo de contra-íão. Assim, os sais de  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$  são solúveis em água, enquanto que os sais de moléculas orgânicas são geralmente solúveis em solventes não aquosos<sup>52</sup>. As propriedades dos POMs encontram-se estudadas em detalhe, sabendo-se que uma das suas características principais é a capacidade de passarem por processos de redução reversíveis de um ou dois eletrões. No anião de Keggin, a ocorrência destes processos à entrada destes eletrões numa orbital predominantemente não ligante dos átomos adenda M, não mudando significativamente a distância da ligação<sup>51</sup>. Os POMs também podem conter na sua estrutura diferentes metais de transição com potenciais de redução distintos, dando origem a diferentes processos de

redução-oxidação.

### 1.3.3 Aplicações

Para os aniões de Keggin e seus derivados, em particular para os polioxomolibdatos, as suas aplicações mais proeminentes focam-se na elevada estabilidade térmica<sup>51</sup> e na sua robustez à degradação oxidativa devido ao estado de oxidação elevado dos seus átomos adenda, levando à possibilidade de armazenamento de eletrões<sup>52</sup>. Estas características fazem dos POMs candidatos ideais para a sua utilização como catalisadores, tanto em catálise homogénea como heterogénea<sup>53</sup>. Encontram-se na literatura inúmeros exemplos da utilização dos POMs em catálise homogénea, desde oxidação de olefinas recorrendo a peróxido de hidrogénio, um oxidante com boas perspetivas na química verde devido ao seu carácter menos poluente<sup>54-55</sup>, a reações de hidratação, esterificação e condensação<sup>53</sup>. A catálise heterogénea descrita na literatura utiliza POMs suportados em carvão ativado, resinas de troca iónica e principalmente sílica. A vantagem da utilização de POMs suportados em catálise é a sua elevada área superficial (essencial em catálise) quando comparada com as dos POMs isolados<sup>53</sup>.

Adicionalmente, a capacidade de sofrerem reações de redução-oxidação reversíveis de vários eletrões torna-os muito atrativos na modificação química de elétrodos<sup>56</sup>, que consiste na deposição dos POMs na superfície do elétrodo, mudando assim as suas propriedades, podendo esta ser feita por quatro abordagens (adsorção química, interações covalentes, filmes poliméricos e compósitos)<sup>57</sup>. Destaca-se a aplicação dos elétrodos modificados em electrocatálise, embora os POMs também possam desempenhar este papel dissolvidos homogeneamente em solução, na sua forma reduzida ou oxidada. Muitos dos estudos foram feitos nas últimas décadas focados nestas propriedades, tanto em heteropolianiões dissolvidos homogeneamente, como é o caso da redução do peróxido de hidrogénio<sup>58</sup>, como em heteropolianiões imobilizados em elétrodos, na redução do oxigénio<sup>59</sup>.

A aplicação dos polioxometalatos nas áreas mencionadas tem também aumentado em parte devido ao facto de que a sua síntese poder ser feita em grandes quantidades a um preço relativamente baixo.



## 1.4 Nanomateriais Híbridos

Os nanomateriais híbridos são compostos que possuem pelo menos dois componentes com propriedades físicas e químicas distintas na sua composição. Quando se encontram separados, os diferentes constituintes do nanomaterial híbrido mantêm as suas características, no entanto quando misturados, estes formam um composto com propriedades singulares e difíceis de se obter com apenas um dos constituintes. Em muitos casos a combinação dos dois materiais pode dar origem a um que possua propriedades muito superiores em relação aos seus componentes individuais. A estes materiais multifásicos dá-se o nome de compósito, nos quais uma fase (suporte) está dispersa numa segunda fase (matriz) através de uma interface que confere integridade estrutural ao material. O suporte é tipicamente constituído por compostos inorgânicos na ordem dos nanómetros, como fibras ou partículas, e a matriz pode ser orgânica (polímero) ou inorgânica (metal ou cerâmica). Neste contexto, o objetivo da fase de suporte é muitas vezes melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas da matriz, sendo assim possível desenhar o material final consoante a aplicação em mente<sup>60-61</sup>.

Nos últimos anos, o desenho, fabricação, e funcionalidades de materiais nanocompósitos têm recebido grande atenção. Este interesse vem do potencial de construção das espécies químicas com propriedades melhoradas<sup>62</sup>.

Recentemente, a modificação de substratos orgânicos e inorgânicos com POMs pode ser utilizada para preparar materiais nanomateriais híbridos com propriedades melhoradas e diversas funcionalidades. Além disso, os últimos desenvolvimentos no uso de nanomateriais híbridos contendo POMs aparecem em aplicações de armazenamento de energia, como condensadores eletroquímicos (ECS) e baterias de iões de lítio<sup>63-64</sup>.

Este trabalho foca-se em nanomateriais híbridos baseados em carbono preparados através da imobilização de polioxomolibdato.

### 1.4.1 POMs@Materiais baseados em Carbono

Compósitos baseados em polioxometalatos (POMs) e em carbono nanoestruturado, como grafeno (GFx), nanotubos de carbono (CNT) ou nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) combinam a reatividade química única dos POMs com as

excelentes propriedades elétricas dos materiais de nanocarbono. As suas propriedades têm sido utilizadas em catálise, conversão e armazenamento de energia, sensores moleculares e electrónica<sup>65</sup>.

A capacidade que os nanomateriais baseados em carbono têm em se ligarem a espécies reativas, tais como os POM, através de interações não covalentes (eletroestáticas) ou ligações covalentes permite uma melhor dispersão do POM no nanomaterial de carbono ocorra<sup>66-67</sup>.

Desta forma, nos últimos anos, os investigadores começaram a aproveitar os efeitos sinérgicos entre os POMs e os nanomateriais de carbono através do desenvolvimento de novos compósitos para enfrentar os desafios globais de energia. Esta sinergia é relativa, isto é, uma combinação destes nanomateriais pode levar a uma fantástica resposta por parte do nanomaterial híbrido a uma determinada aplicação ou a determinadas condições. Todavia, esta resposta pode ser desapontante para as demais. Desta forma, é de extrema importância saber manejar com esta realidade.

### 1.4.2 Aplicações

A ideia principal de desenvolver novos nanomateriais híbridos é aproveitar as melhores propriedades de cada componente, tentando diminuir ou eliminar os seus inconvenientes, obtendo assim novos materiais com novas propriedades<sup>64, 68</sup>. Com esta ideia, os materiais de carbono têm sido amplamente utilizados com os POMs. Estes materiais têm sido usados extensamente em aplicações de caráter de energético, devido à sua boa condutividade elétrica e área superficial específica elevada<sup>69-70</sup>.

Estas combinações de nanomateriais de carbono com POMs não são novas, aliás tem havido vários trabalhos sobre estes compósitos, tais como, caracterização eletroquímica de POMs em elétrodos de pasta de carbono<sup>71-73</sup> e microelétrodos de fibra de carbono<sup>74</sup>, imobilização de diferentes POMs sobre uma grande variedade de nanomateriais de carbono para aplicações catalíticas<sup>75-77</sup>, e dispersão de nanopartículas de carbono através de uma forte quimiossorção de POM na superfície de carbono<sup>78-80</sup>.

Dentro do campo dos materiais de elétrodos para células de supercondensadores, as utilizações de átomos de carbono têm sido amplamente exploradas, dando origem a dispositivos de alta potência, mas com fraca densidade de energia. Por isso, a melhoria dessa densidade tem vindo a ser explorada através de compósitos POM-carbono<sup>81-82</sup>. Outra aplicação são as células de combustível que têm atraído grande atenção, uma vez que conseguem converter diretamente energia química em eletricidade sem

combustão com alto desempenho e com uma alta conversão energética. A cinética lenta da reação de redução do oxigénio (ORR) é um dos fatores que limita a sua eficiência, logo é de grande importância a sua pesquisa<sup>83</sup>.

Apesar da imobilização de POMs em materiais de carbono tais como o grafeno e os nanotubos estar relativamente bem documentada, o mesmo não se passa quando se trata de imobilização de POMs em nitreto de carbono grafítico. Portanto, será uma oportunidade de estudar esta combinação na presente dissertação.

## 1.5 Técnicas de Caracterização

### 1.5.1 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia vibracional FTIR é uma das técnicas analíticas importantes na caracterização de materiais, pois permite a identificação de grupos funcionais. Qualquer tipo de amostra (líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies) pode ser analisado de forma não invasiva, é relativamente rápida, simples e pouco dispendiosa. Esta técnica permite identificar, caracterizar e elucidar sobre a estrutura, monitorizar reações, e também é usada no controlo e garantia de qualidade, uma vez que se obtém informação acerca da composição molecular e estrutural<sup>84</sup>.

Os fundamentos teóricos desta técnica baseiam-se na interação da matéria com a radiação eletromagnética, numa região do espectro eletromagnético que se divide em três regiões distintas: o infravermelho próximo, médio e longínquo. O intervalo de maior interesse, especialmente usado na identificação de grupos funcionais, é de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , a zona do infravermelho-médio. Esta técnica baseia-se na absorção de radiação na região do infravermelho, por parte de uma espécie química, provocando transições entre estados vibracionais dessa espécie. Os diferentes grupos funcionais absorvem radiação para um conjunto de frequências características, de acordo com os modos de vibração envolvidos, pelo que a presença ou ausência de uma dada banda no espectro de absorção pode ser utilizada para a identificação e caracterização do material em estudo.

Quando há absorção de radiação de infravermelho numa amostra ocorre alterações nos movimentos vibracionais dos átomos da molécula. A posição exata das bandas depende da conjugação entre os modos de vibração energeticamente semelhantes, das interações inter e intramoleculares, massas relativas dos átomos, das

constantes de força das ligações e da geometria. Apenas os modos vibracionais que alteram o momento dipolar da molécula são detetados através desta técnica<sup>85</sup>. O espectro de infravermelho relaciona a absorvância, geralmente representada na forma de transmitância, em função da frequência, proporcional à energia, expresso em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Poderá afirmar-se que o espectro de infravermelho é único e característico de cada composto, constituindo as suas «impressões digitais»<sup>85-86</sup>.

## 1.5.2 Espectroscopia Fotoeletrónica de Raios X

Outra técnica que também foi utilizada na caracterização química dos materiais foi a espectroscopia Fotoeletrónica de Raios-X (XPS). Nesta técnica, o material analisado é irradiado com fótons de raios X. Quando um destes fótons interage com um eletrão num dado nível energético de um átomo desse material, toda a energia do fóton é transferida para o eletrão, do que resulta a ejeção de um fotoeletrão com uma dada energia cinética. Como a energia do nível do eletrão é característica do elemento, a análise da energia cinética dos fotoelétrões permite uma caracterização elementar da superfície da amostra. Uma vez que alterações na energia do nível do eletrão, com o qual o fóton interage, provocam alterações da energia cinética do fotoeletrão resultante (a energia do fóton é controlada), as alterações do ambiente químico em torno do átomo do elemento analisado podem também ser estudadas, permitindo avaliar a composição química da superfície. Esta técnica permite apenas analisar um filme até uma profundidade de 2,5 nm, devido à ocorrência de choques dos eletrões ejetados de átomos mais profundos no seu movimento ao longo do filme e que fazem com que percam toda a sua energia cinética, não sendo por isso detetados.

## 1.6 Técnicas Eletroquímicas

### 1.6.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para adquirir informações qualitativas sobre reações eletroquímicas, embora também possa ser usada para fins quantitativos. Esta mostra-se ser muito eficaz e versátil permitindo a caracterização de compostos eletroativos, isto é, que podem ser reduzidos e/ou oxidados estudando a

reversibilidade da redução e/ou oxidação<sup>87</sup>. Também permite avaliar a presença de etapas químicas associadas à transferência de eletrões, verificando a ocorrência de adsorção de reagentes ou de produtos na superfície do eléctrodo. A voltametria cíclica é muitas vezes a primeira experiência a ser realizada num estudo eletroanalítico. Os voltamogramas cíclicos podem ser divididos em três regiões bem definidas<sup>88</sup>: duas em que se verifica um aumento brusco da intensidade corrente, devido à transferência eletrónica e; uma região onde não ocorre qualquer processo faradaico e a intensidade de corrente observada deve-se apenas a uma intensidade de corrente residual que estará associada aos processos capacitivos da interface, designada de «janela de potencial».

Esta técnica consiste em aplicar um varrimento de potencial ao eléctrodo de trabalho, dentro dos limites de potencial  $E_{\min}$  e  $E_{\max}$ . O potencial inicial,  $E_i$  e potencial final,  $E_f$ , pode ou não ser o mesmo que  $E_{\min}$  ou  $E_{\max}$ , e o varrimento inicial pode estar na direção positiva (para causar uma oxidação) ou direção negativa (para causar uma redução). A resposta, corrente versus potencial é chamado um voltamograma cíclico. A forma de uma rampa de potencial usada em voltametria cíclica é triangular Fig. 8 (a) e está limitada entre dois valores de potencial que são atingidos por um varrimento linear do potencial no tempo, primeiro no sentido direto (do potencial inicial para o final) e depois no sentido inverso (do potencial final para o inicial). A Fig. 8 (b) mostra um voltamograma cíclico típico de um processo reversível do tipo  $O + ne^- \rightarrow R$ , em que O e R representam as espécies reduzida e oxidada, respetivamente.

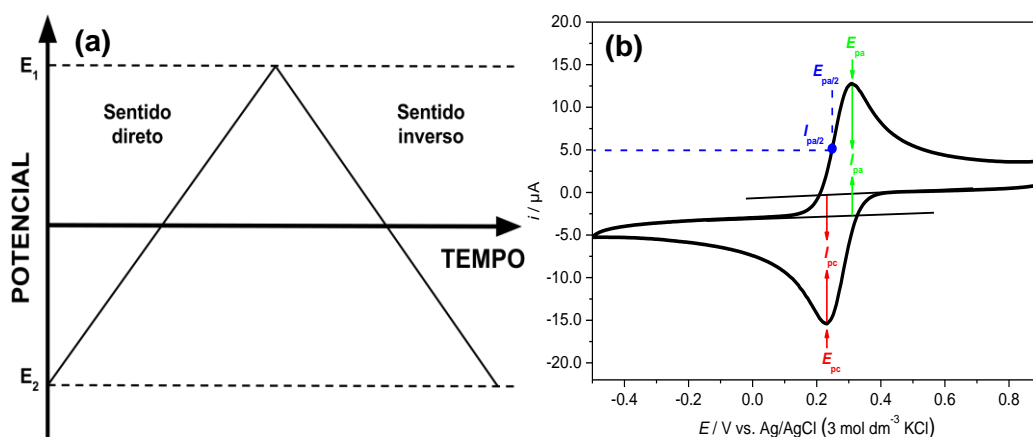


Fig. 8: Esquema de varrimento de potencial em voltametria cíclica (a) e voltamograma cíclico para um sistema reversível (b):  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  de  $K_3[Fe(CN)_6]$  +  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  de KCl à velocidade de  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ .

Na voltametria cíclica de reações reversíveis, isto é, aqueles com cinética rápida em relação à escala de tempo do varrimento, o produto da oxidação ou redução do processo eletroquímico inicial é então reduzido ou oxidado, respetivamente, na inversão

da direção do varrimento. A análise teórica da forma do voltamograma conduz à seguinte equação para a corrente de pico, exemplificada para uma oxidação (equação de *Randles-Sevcik*)<sup>89-90</sup>:

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_R^{1/2} [R]_{\infty} v^{1/2}$$

onde  $n$  é número de eletrões envolvidos no processo,  $A$  é a área geométrica do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D_R$  é coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $[R]_{\infty}$  é a concentração das espécies ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $v$  é a velocidade de varrimento ( $\text{V s}^{-1}$ ) e  $i_{pa}$  é a corrente do pico anódico (A).

Deve-se enfatizar que um voltamograma cíclico reversível só pode ser observado se tanto O como R forem estáveis e a cinética do processo de transferência de eletrões for rápida, de modo que, a todos os potenciais e a todas as velocidades de varrimento, o processo de transferência eletrónica na superfície esteja em equilíbrio, para que as concentrações superficiais sigam a equação de *Nernst*<sup>91</sup>.

A informação obtida da equação anterior é, geralmente, apresentada na forma de um teste de diagnóstico para voltamogramas cíclicos de processos reversíveis<sup>89-91</sup>:

- $I_p \propto v^{1/2}$
- $E_p$  independente de  $v$
- $|E_p - E_{p/2}| = 56,6 / n$  (mV)
- $|\Delta E_p| = |E_{pa} - E_{pc}| = 57,0 / n$  (mV)
- $|I_{pa} / I_{pc}| = 1$

O potencial a meia-altura,  $E_{1/2}$ , é característico da espécie que é oxidada ou reduzida e depende das condições experimentais utilizadas, podendo ser calculado a partir do voltamograma como a semissoma dos potenciais de pico anódico e catódico.

Para uma reação completamente irreversível, apenas a oxidação ou redução correspondente à direção do varrimento inicial aparece, uma vez que a re-redução ou reoxidação, respetivamente, não pode ocorrer, isto é, não há pico inverso<sup>90</sup>. Todavia, a maioria dos pares redox situam-se entre os dois extremos e exibem um comportamento quase reversível. Isto significa que o pico inverso aparece, mas é menor que o pico direto<sup>89</sup>. Para reações eletroquimicamente quase reversíveis, as concentrações superficiais são controladas tanto pela cinética quanto pela difusão. A separação de picos ( $\Delta E_p$ ) aumenta com a velocidade de varrimento, enquanto a taxa de aumento das correspondentes correntes diminui, mas sem perder a proporcionalidade a  $v^{1/2}$ . De um modo geral, a extensão de irreversibilidade aumenta com o aumento da velocidade de

varrimento, originando simultaneamente uma diminuição da intensidade de corrente de pico relativamente ao sistema reversível e um afastamento crescente entre os picos anódico e catódico.

Se o reagente ou o produto de uma reação de eletroquímica for adsorvido forte ou fracamente no eletrodo, há uma alteração na forma do voltamograma cíclico<sup>89-90</sup>. As características exibidas por um voltamograma cíclico de espécies adsorvidas numa superfície diferem do voltamograma «padrão» obtido para espécies em solução. Isto ocorre uma vez que a componente de transferência de massa pode ser desconsiderada devido à adsorção das espécies eletroativas na superfície do eletrodo. Se a transferência de eletrões for reversível, podem ser obtidos voltamogramas cíclicos simétricos devido à quantidade fixa de reagente adsorvido na superfície<sup>87</sup>. No caso de ter espécies adsorvidas, ( $\Delta E_p$ ) tenderá para a zero em reações reversíveis e  $I_p$  será diretamente proporcional a  $v$ <sup>87</sup>.

## 1.6.2 Voltametria de Onda Quadrada

A voltametria de onda quadrada é uma poderosa técnica eletroquímica adequada para a aplicação analítica<sup>52, 87, 92-93</sup>. Hoje em dia, é considerada uma das técnicas voltamétricas mais avançadas, que unifica as vantagens das técnicas de pulso, voltametria cíclica e técnicas de impedância. A SWV moderna, incorporada em instrumentos eletroquímicos digitais<sup>52, 92-93</sup>, utiliza uma combinação de uma modulação de potencial de escada e uma função de potencial periódica.

A SWV foi desenvolvida em 1952 por Barker<sup>92</sup>, mas foi pouco usado na altura devido a dificuldades com a eletrónica de controlo. Com os avanços na instrumentação, tornou-se uma importante técnica analítica.

Existem várias vantagens: uma maior velocidade na análise e problemas reduzidos com o bloqueio da superfície do eletrodo. Uma vez que a corrente é analisada tanto nos impulsos positivos como negativos, podem ser obtidos picos correspondentes à oxidação ou redução das espécies eletroativas na superfície do eletrodo na mesma análise e subtraindo a sua diferença. Essa subtração significa que a diferença de corrente é zero. Isto pode ser muito útil, particularmente para remover a corrente ligada à redução do oxigénio dissolvido.

Uma onda quadrada simétrica é sobreposta numa forma de escada onde o pulso para a frente da onda quadrada (direção de pulso igual à direção do varrimento) coincide com a  $E_{\text{step}}$  de escada.

O tempo e os parâmetros de potencial aplicados para a SWV são retratados na Fig. 9.  $t_p$  é o tempo para um ciclo de onda quadrada ou uma etapa de escada, em segundos. A frequência da onda quadrada em Hz é  $1/t_p$ .  $E_p$  é a altura do pulso da onda quadrada em V, onde  $2 E_p$  é igual à amplitude de pico a pico.  $E_{step}$  é o tamanho da etapa da escada em V. A velocidade de varrimento pode ser calculada a partir da equação<sup>87</sup>:

$$v = E_{step} / t_p$$

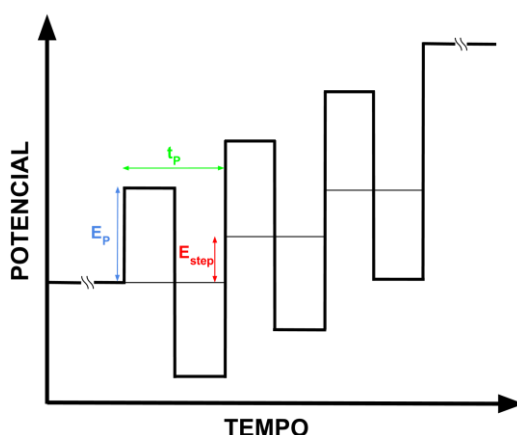


Fig. 9: Forma de onda do potencial-tempo para a voltametria de onda quadrada.

## 1.7 Plano Geral

O objetivo da presente dissertação foi a preparação dos vários nanomateriais baseados em carbono – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, GFx, SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US – e nanomateriais híbridos – PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT – para potencial aplicação na detecção de poluentes emergentes em solução.

Para atingir este objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- i) preparação dos diferentes materiais: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US e nanomateriais híbridos contendo PMo<sub>12</sub>;
- ii) caracterização dos nanomateriais por diferentes técnicas;



- iii) modificação do eletrodo de carbono vítreo (GCE) com os nanomateriais baseados em carbono e nanomateriais híbridos para aplicação na detecção da carbamazepina em solução.



## Capítulo 2

---

### Parte Experimental



## 2. Parte Experimental

Neste capítulo apresenta-se a descrição dos reagentes e solventes necessários à preparação dos materiais assim como os procedimentos utilizados na preparação dos mesmos. Refere-se ainda, à instrumentação, técnicas e procedimentos usados na caracterização dos diferentes materiais preparados.

### 2.1 Reagentes e Solventes

O ácido fosfomolibdico hidratado (Sigma-Aldrich, >99,99%), ácido clorídrico (Merck, 37%), sulfato de sódio anidro (Merck Suprapur, 99,99%), ácido sulfúrico (Merck, 95-97%), hidróxido de sódio (Sigma Aldrich, >98%), acetonitrilo (Panreac, 99%), N,N'-dimetilformamida (Fisher Scientific, 99,97%), fosfato de sódio dibásico,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Merck Suprapur, 99,99%), fosfato de potássio monobásico,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merck Suprapur, 99,99%), hexacianoferrato de potássio (III),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Merck, >99,999%), cloreto de hexaaminoruténio (III),  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (Sigma-Aldrich, 98%), cloreto de potássio (Merck Suprapur, 99,999%), melamina (Alfa Aesar, 99%), diacianodiamida (Aldrich Chemistry, 99%) nanotubos de parede simples, SWCNT (Nanoledge, lote P03252) e o grafeno, GFx (Graphene Technologies, Lot GTX-7 / 6-10.4.13) e carbamazepina (Fluka Analytical) foram usados sem purificação adicional.

As soluções de hexacianoferrato(III) de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) e de cloreto de hexaaminoruténio (III) ( $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ) ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) usadas nos estudos eletroquímicos foram preparadas dissolvendo quantidades apropriadas dos reagentes numa solução de KCl ( $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

As soluções usadas na preparação do tampão  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2,5) utilizada nos estudos eletroquímicos foram preparadas misturando quantidades apropriadas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). A solução tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pH 6,89) usada nos estudos eletroquímicos com a carbamazepina foi preparada misturando quantidades apropriadas de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) e  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), sendo ajustado o pH com soluções de NaOH ( $5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) e HCl ( $5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) quando necessário. Todas as soluções usadas nos estudos eletroquímicos e na síntese dos materiais foram preparadas usando água ultrapura (resistividade  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ , Interlab).

## 2.2 Instrumentação

Os espectros de infravermelho (FTIR) dos compostos foram obtidos num espectrofotómetro FT-IR – 460 plus, usando uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 64 *scans*. Os espectros foram obtidos com pastilhas de KBr (Merck, grau espectroscópico) contendo 0,2% em peso de materiais a analisar.

As medições de espectroscopia fotoeletrónica de raios-X (XPS) foram realizadas no CEMUP (Porto, Portugal), num espectrómetro Kratos AXIS Ultra HSA usando radiação monocromada  $\text{AlK}\alpha$  (1486,7 eV). Para corrigir possíveis desvios provocados pela carga elétrica das amostras, a banda C 1s a 284,6 eV foi tomada como padrão interno. Os espectros XPS foram deconvoluídos com o software XPSCasa.

Os estudos de voltametria cíclica (CV) e de voltametria de onda quadrada (SWV) foram realizados usando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 (EcoChimie B.V.) controlado pelo software GPES. Estes estudos foram realizados à temperatura ambiente usando uma célula convencional com um compartimento de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi um eletrodo de carbono vítreo, GCE (3 mm de diâmetro, BAS, MF-2012), os eletrodos auxiliares e de referência foram um fio de platina (7,5 cm, BAS, PM-1032) e o de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (sat. KCl) (BAS, MF-2052), respetivamente. A célula foi fechada numa gaiola de Faraday ligada à terra e mantida sob fluxo de azoto. Foi ainda usado um eletrodo de vidro combinado (Crison), ligado a um medidor de pH Basic 20+ (Crison) para medições de pH.

## 2.3 Preparação dos Materiais

### 2.3.1 Síntese do Nitreto de Carbono Grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )

Este composto foi preparado adaptando vários procedimentos da literatura<sup>94-97</sup>. Sucintamente, procedeu-se por síntese mecanoquímica à mistura em quantidades iguais (1:1 m/m) de dicianodiamida e melamina durante 2 horas com uma frequência de 15 Hz. O produto resultante foi colocado num barco de cerâmica e aquecido em ar estático para  $550^\circ\text{C}$  com um aumento gradual de:  $2^\circ\text{C}$  por minutos e depois mantido durante 4 horas. Por fim, o produto amarelo ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) foi recolhido e moído em pó com um almofariz de ágata para uso posterior.

## 2.3.2 Preparação dos nanomateriais híbridos baseados em carbono

### 2.3.2.1 Síntese dos nanomateriais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT

A preparação dos nanomateriais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT foi realizada por dois métodos distintos para cada um dos nanomateriais: síntese mecanoquímica e síntese por sonicação. O procedimento de cada síntese é igual para cada um dos nanomateriais.

Pela síntese mecanoquímica juntou-se em proporções iguais de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e GFx (ou SWCNT) durante 2 horas a uma frequência de 15 Hz.

Pela síntese de sonicação foi disperso em quantidades iguais em dimetilformamida e sonicado por 2 horas à temperatura ambiente. O sólido foi filtrado e seco a 200°C durante 2 horas.

### 2.3.2.1 Síntese dos nanomateriais híbridos baseados em nanomateriais de carbono

A preparação dos nanomateriais híbridos (PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT) foi realizada através da imobilização do polioxometalato (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) nos diferentes tipos de materiais de carbono previamente preparados (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT). Resumidamente, juntou-se o PMo<sub>12</sub> nos nanomateriais de carbono em proporções de 1:2 m/m durante 2 horas por síntese mecanoquímica com uma frequência de 15 Hz. Os sólidos foram secos a 180°C durante 12 horas.

## 2.4 Estudos Eletroquímicos

Antes da modificação, o GCE foi condicionado por um procedimento polimento/limpeza usando três pastas de diamante de tamanho de grão de 1, 3 e 6 µm (MetaD II) sobre um disco de polimento de Nylon (BASi Analytical Instruments). O eletrodo foi ainda polido usando Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,3 µm) num disco de polimento (BASi Analytical

Instruments). Em seguida, o eletrodo foi lavado com água ultrapura. Após este processo de limpeza o GCE foi testado usando uma sonda eletroquímica negativa,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  em  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ ) e uma sonda eletroquímica positiva,  $([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3)$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  em  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ ). Estas serviram também para determinar a área eletroativa do eletrodo com e sem modificação.

As dispersões usadas para a modificação do eletrodo foram preparadas usando 3 mg do composto selecionado em 1 mL de solvente (ACN no caso do GFx e SWCNT, e DMF nos restantes nanomateriais) e sujeitas a um processo de sonicação de modo a se conseguir uma dispersão uniforme.

No caso da modificação dos eletrodos foram colocadas duas gotas de  $1,5 \mu\text{L}$  da dispersão sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo e deixadas a evaporar durante cerca de 5 minutos à temperatura ambiente e outros 5 minutos sob um fluxo de ar quente.

Para os estudos de deteção da CBZ, foi preparada uma solução *STOCK* inicial ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), dissolvendo 11,81 mg em 50 mL de uma mistura de metanol/água (40:60, v/v), uma vez que a CBZ é insolúvel em água. Esta solução foi sonicada num banho ultrassónico para ajudar a homogeneização e foi colocado no frigorífico. Para os estudos eletroquímicos por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada, foi efetuada uma diluição diária da solução *STOCK* ( $0,2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  em 10 mL de água ultrapura). Esta foi posteriormente utilizada para preparar a solução de CBZ ( $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 10 mL do tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  de pH 6,89. Os testes com a carbamazepina foram realizados com o eletrodo não modificado e modificados com os diferentes nanomateriais preparados. Os brancos foram igualmente realizados para todos os eletrodos em tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  pH 6,89.

Os estudos eletroquímicos foram realizados à temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) e todas as soluções estiveram sob um fluxo de azoto antes (cerca de 15 minutos) durante as medições de modo a garantir uma atmosfera inerte.



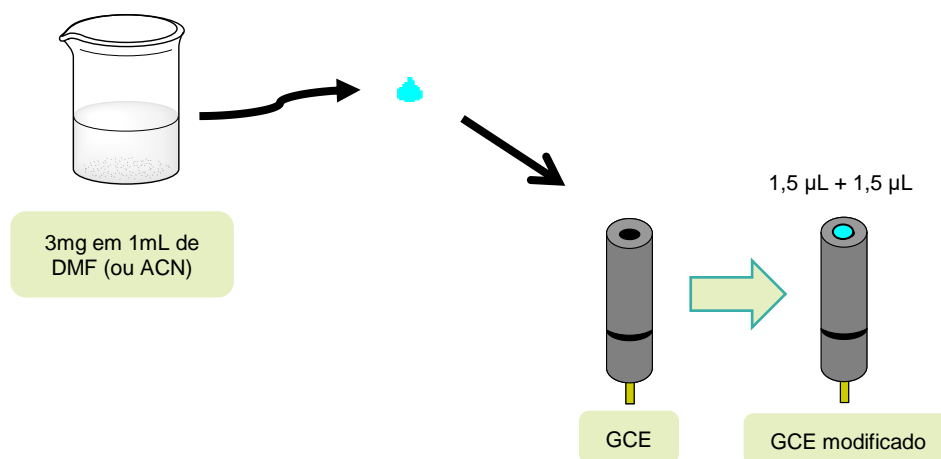


Fig. 10: Esquema da modificação do elétrodo modificado.



## Capítulo 3

---

# Resultados e Discussão



### 3. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresenta-se a síntese e caracterização dos vários nanomateriais preparados. Estes correspondem a vários materiais baseados em carbono nomeadamente o grafeno (GFx), nanotubos de carbono de parede única (SWCNT), nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4$ ) assim como vários nanomateriais híbridos contendo o polioxometalato do tipo anião Keggin  $H_3PMo_{12}O_{40}$  dentro os quais  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ ,  $PMo_{12}@g-C_3N_4/GFx$  e  $PMo_{12}@g-C_3N_4/SWCNT$ . Também foram preparados materiais contendo nitreto de carbono grafítico com grafeno ( $g-C_3N_4/GFx$ ) e com nanotubos de parede simples ( $g-C_3N_4/SWCNT$ ), tendo estes sido obtidos por duas sínteses distintas: síntese mecanoquímica (MQ) e sonicação (US).

O GFx e o SWCNT não foram sintetizados, mas para confirmação do nanomaterial e posterior comparação estes foram igualmente caracterizados.

Todos os materiais foram caracterizados do espectrometria FTIR, espectroscopia XPS e por voltametria cíclica.

#### 3.1 Caracterização por FTIR

##### 3.1.1 GFx, SWCNT e $g-C_3N_4$

O GFx (Fig. 11 (a)) apresenta uma banda intensa a  $3433\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento de grupos OH, que pode ser devida aos grupos hidroxilo e a resíduos de água absorvida, já a banda que se encontra a  $1633\text{ cm}^{-1}$  é devida à ligação dupla carbono-oxigénio ( $C=O$ ). As duas bandas que se encontram a  $2853$  e a  $2921\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de estiramento aromáticas  $sp^2$  C-H. A banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento da dupla ligação carbono-carbono ( $C=C$ ), por outro lado a banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de grupos hidroxilo, e a banda a  $1165\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento da ligação simples carbono-oxigénio ( $C-O$ )<sup>98-99</sup>. Na Fig. 11 (b) está representado o espectro infravermelho dos SWCNT. Este apresenta bandas muito similares ao grafeno, podendo-se fazer a respetiva extrapolação.

O  $g-C_3N_4$  foi facilmente identificado pelo espectro de infravermelho da Fig. 11 (C). As bandas amplas que aparecem na região de  $3600$  a  $2900\text{ cm}^{-1}$  são indicativas dos

modos de estiramento dos grupos  $\text{NH}_2$  ou  $\text{NH}$  finais nos locais defeituosos do anel aromático o que sugere que pode haver hidrogénios dentro das camadas C-N do g- $\text{C}_3\text{N}_4$ <sup>94, 100-104</sup>. A  $2162\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda fraca característica do estiramento do grupo nitrilo<sup>104</sup>. As bandas na região de  $1200$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  são representativas das bandas de absorção de g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , ou seja, da vibração de estiramento e rotação de ligações C-N e C=N<sup>94, 100-104</sup>. Já as bandas de  $807$  e  $1456\text{ cm}^{-1}$  pertencem aos modos vibracionais de anel s-triazina<sup>94, 100-104</sup>.

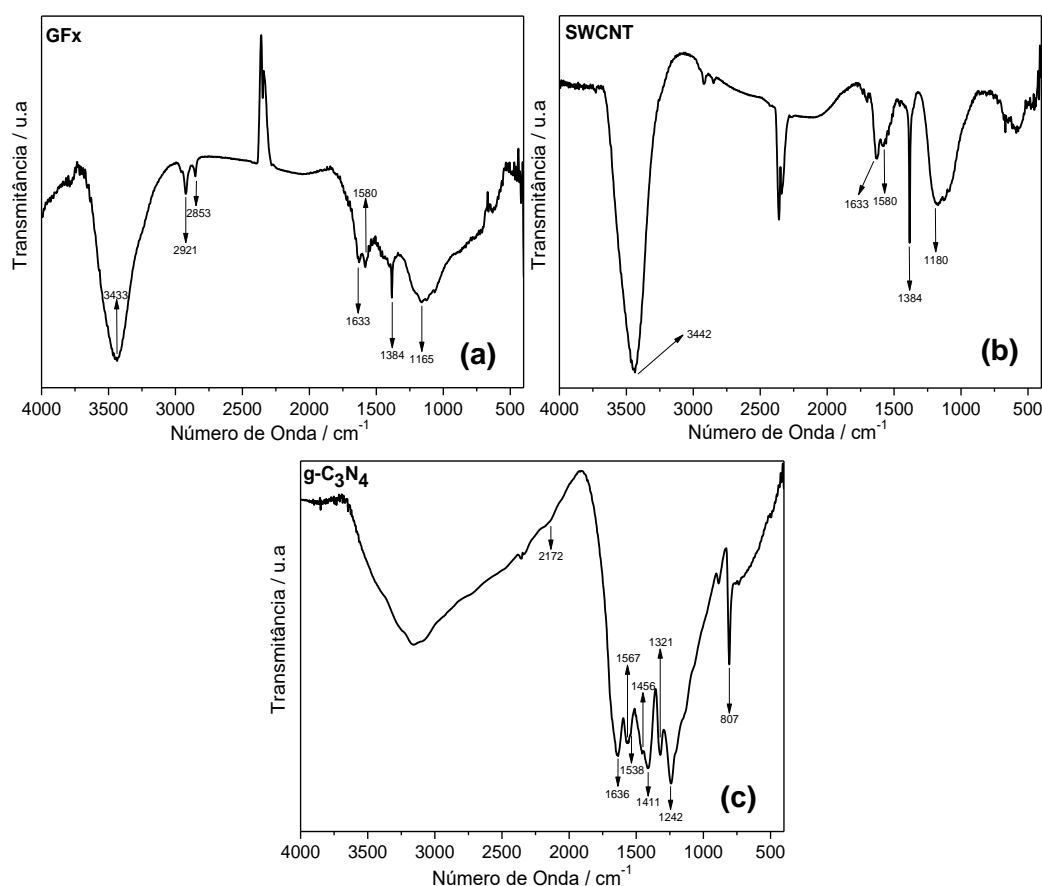


Fig. 11: Espectros infravermelhos do grafeno (a) nanotubos de carbono (b) e nitreto de carbono gráfico (c).

### 3.1.2 g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /GFx e g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /SWCNT

A Fig. 12 mostra uma comparação dos espectros de FTIR do g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /GFx\_MQ, g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /GFx\_US, g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /SWCNT\_MQ e g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /SWCNT\_US.

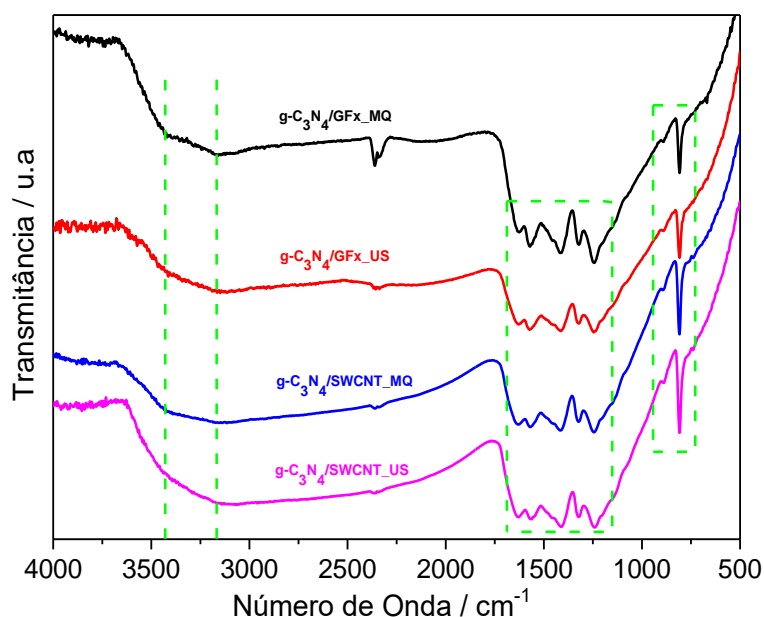


Fig. 12: Espectros de FTIR do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US.

Todos os nanomateriais de carbono de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT (independentemente do tipo de síntese), apresentam várias bandas fortes na região de 1200 - 1650 cm<sup>-1</sup> típicas do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, com as bandas mais prominentes a cerca de 1636, 1567, 1411, 1321 e 1242 cm<sup>-1</sup>, que correspondem aos modos de alongamento típicos dos CN dos heterociclos<sup>94, 100-104</sup>. Adicionalmente, observou-se duas bandas características das unidades de s-triazina a 807 e a 1456 cm<sup>-1</sup><sup>94, 100-104</sup>. Para o GFx e os SWCNT, existem bandas de absorção representativas na região de 1000-1800 cm<sup>-1</sup><sup>98-99</sup>, no entanto estas bandas do GFx e SWCNT aparecem a valores muito próximos do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>105</sup>. Isto torna difícil a distinção entre as bandas do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, as bandas do GFx e as dos SWCNT. As bandas de absorção típicas do GFx e dos SWCNTs diminuem dramaticamente em intensidade ou até desaparecem indicando a redução do GFx e dos SWCNT<sup>106</sup>. Além disso, as bandas amplas na região de 3400 a 3800 cm<sup>-1</sup> e a 2353 cm<sup>-1</sup> são claramente observadas para todos os novos nanomateriais de carbono<sup>100</sup>, que correspondem ao H<sub>2</sub>O e ao CO<sub>2</sub> adsorvido fisicamente da atmosfera, respetivamente. A região de 3600 a 2900 cm<sup>-1</sup> é indicativo dos modos de estiramento dos grupos NH<sub>2</sub> ou NH<sup>94, 100-104</sup>.

A Fig. 13 mostra vários espectros de FTIR para uma comparação com os nanomateriais finais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US e seus respetivos materiais de partida.

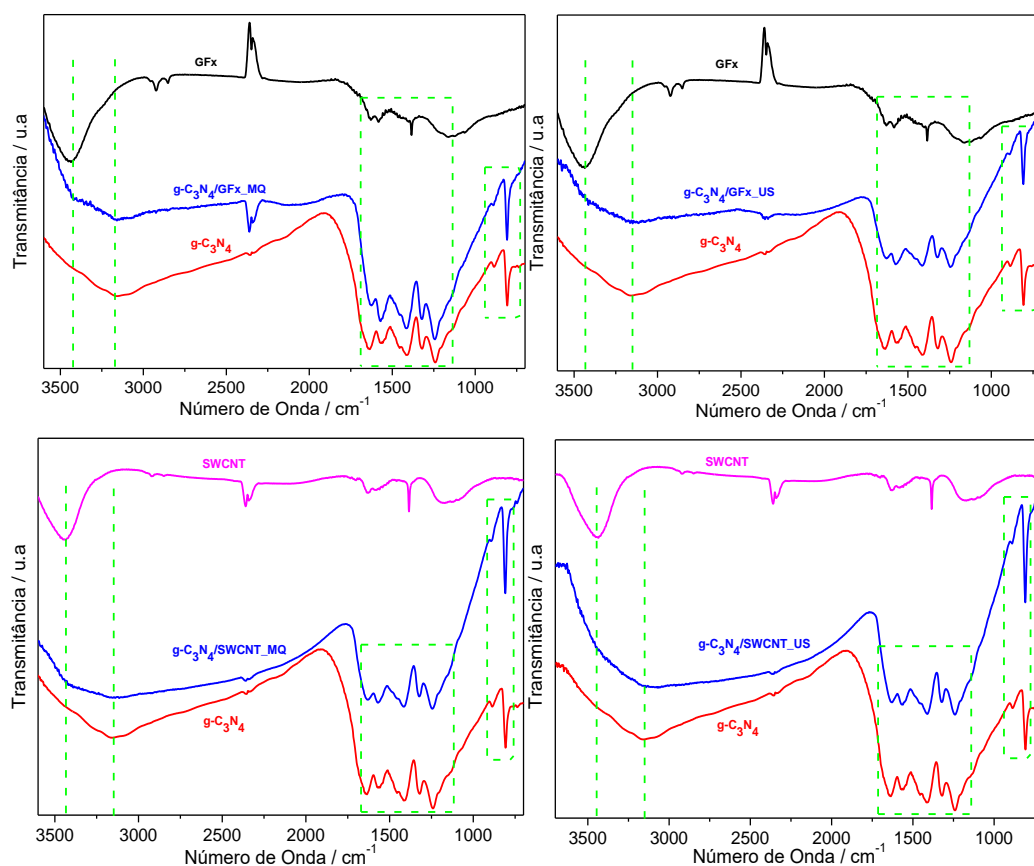


Fig. 13: Espectros de FTIR do  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_MQ}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_US}$ ,  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$  com os respectivos materiais iniciais.

### 3.1.3 Nanomateriais híbridos baseados em nanomateriais de carbono

Os espectros de FTIR de polioxofosfomolibdatos de tipo Keggin apresentam um conjunto de bandas intensas na região entre 600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , características da estrutura Keggin.

Na Fig. 14 (destacado a preto) observa-se o espectro FTIR do polioxometalato  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  apresentando bandas vibracionais intensas características do  $\text{PMo}_{12}$  a 784, 869, 960 e 1042  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas são características de ligações vibracionais assimétricas de estiramento oxigénio-molibdénio  $\nu(\text{Mo-O}_c\text{-Mo})$  [partilha de cantos octaédricos],  $\nu(\text{Mo-O}_b\text{-Mo})$  [partilha de bordas octaédricas],  $\nu(\text{Mo-O}_d)$ , e finalmente de oxigénio-fósforo  $\nu(\text{P-O}_a)$ <sup>107-113</sup>.

Em todos os espectros dos nanomateriais contendo POM, é observado uma banda intensa a 3500  $\text{cm}^{-1}$  característica da água presente na estrutura e é atribuída ao



alongamento antissimétrico da ligação O-H<sup>108</sup>. A banda a 1611 cm<sup>-1</sup> é atribuída à deformação angular do ângulo H-O-H da água estrutural<sup>108</sup>, no entanto esta é «mascarada» por causa da banda do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que aparece a 1636 cm<sup>-1</sup> (espectro infravermelho destacado a vermelho). De referir que, as moléculas de água que são possivelmente adsorvidas na superfície do composto, e da mesma forma, podem contribuir para absorção na mesma faixa de infravermelho, bem como as moléculas da estrutura do polioxometalato.

Destacado a azul, turqueza e a cor-de-rosa são apresentados os espectros de infravermelho do PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e do PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT, respetivamente. Estes três nanomateriais mantêm as bandas características do polioxometalato assim como dos materiais de carbono confirmando, desta forma, uma imobilização bem-sucedida por parte do POM nos materiais de carbono.

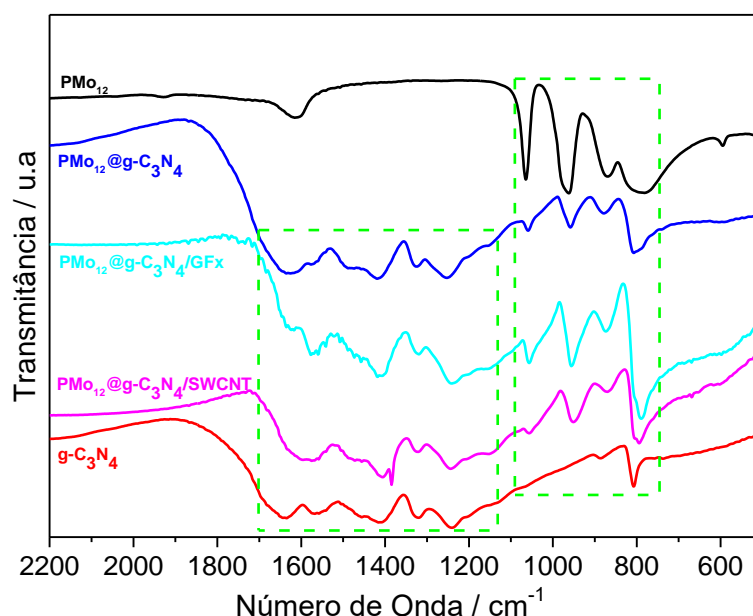


Fig. 14: Comparação dos espectros infravermelhos entre os vários nanomateriais finais e iniciais.

Após adsorção do PMo<sub>12</sub> nos materiais de carbono, as posições dos modos de vibração do Mo-O<sub>c</sub>-Mo e Mo-O<sub>b</sub>-Mo são ligeiramente deslocados para números de onda mais altos: a saber, de 784 e 869 cm<sup>-1</sup> para 790 e 880 cm<sup>-1</sup> (para o PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), para 791 e 875 cm<sup>-1</sup> (para o PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx) e para 794 e 872 cm<sup>-1</sup> (para o PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT). As mudanças relatadas provavelmente refletirão o fortalecimento (encurtamento) das ligações Mo-O como resultado de possíveis mudanças nas densidades de eletrões (ou enfraquecimento das interações repulsivas entre átomos de oxigénio) após a adsorção do POM nas superfícies dos materiais de carbono<sup>107-108</sup>. Alternativamente, as mudanças observadas nas vibrações IR podem

ser devidas à desprotonação do aglomerado  $\text{PMo}_{12}$ , porque os protões nos polioxometalatos ácidos de tipo Keggin são conhecidos por terem ligações em «ponte» em vez de átomos de oxigénio terminais<sup>107-108</sup>.

## 3.2 Caracterização por XPS

A caracterização por XPS foi realizada com o objetivo de identificar a composição elementar dos nanomateriais preparados:  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , GFx, SWCNT,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  (pelas duas diferentes sínteses),  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ . Na tabela 1 estão resumidas as percentagens atómicas superficiais de cada elemento para cada um dos materiais e as energias de ligação podem ser observadas nas tabelas 2 e 3. Verifica-se a presença dos elementos característicos de cada um dos materiais:  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (C, N e O), SWCNT (C e O), GFx (C, N e O),  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  (C, N e O),  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  (C, N e O),  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$  (C, N, O, P e Mo),  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  (C, N, O, P e Mo) e  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  (C, N, O, P e Mo) o que comprova a preparação adequada dos compostos em questão.

Tab. 1: Percentagens atómicas superficiais para os nanomateriais preparados.

Amostra	Percentagem atómica (%)				
	C 1s	O 1s	N 1s	P 2p	Mo 3d
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	43,8	2,1	54,1	-	-
GFx	96,1	3,3	0,6	-	-
SWCNT	98,4	1,6	-	-	-
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_MQ}$	90,1	3,5	6,3	-	-
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_US}$	88,6	3,2	8,2	-	-
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$	94,0	3,1	2,9	-	-
$\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$	92,4	3,5	4,1	-	-
$\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$	36,7	11,4	49,3	0,2	2,3
$\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$	63,7	10,4	23,8	0,2	1,9
$\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$	60,7	10,4	26,4	0,2	2,3

### 3.2.1 GFx e SWCNT

O espectro XPS de alta resolução do C1s do GFx apresenta 5 picos (Fig. 15 (a), Tab. 2). O pico principal apresenta-se a 284,6 eV e é atribuído à estrutura gráfica ( $sp^2$ ), o pico a 286,2 eV é atribuído a ligações simples de C-O, o pico a 287,1 eV deve-se às ligações duplas C=O; a 288,3 eV surge o pico que se deve às ligações simples e duplas O-C=O; e o último pico aparece a 290,6 eV é considerada uma banda satélite devida às transições  $\pi-\pi^*$ , comuns neste tipo de materiais<sup>114-115</sup>. Os picos referentes a ligações carbono-oxigénio são confirmados no espectro do O1s (Fig. 15 (c)). Ainda na Fig. 15 (b) é observável um pico a 400,4 eV referente a grupos aminas.

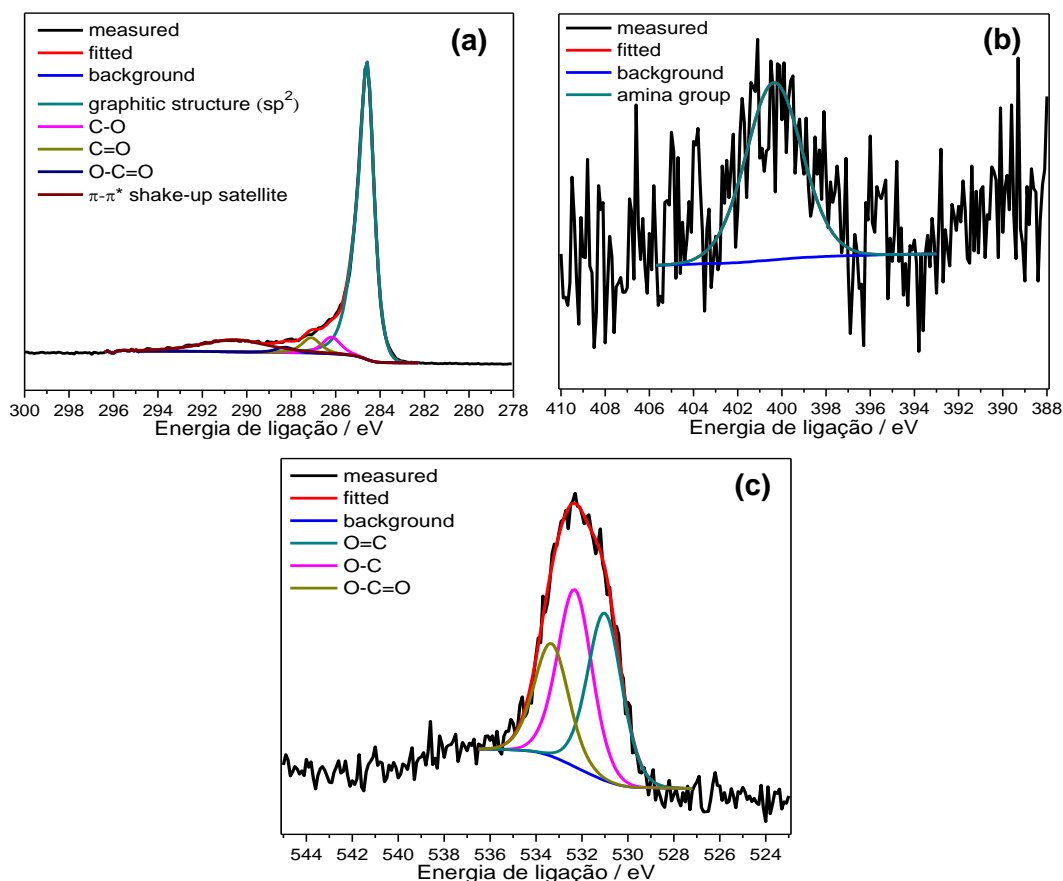


Fig. 15: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c) do GFx.

No caso dos SWCNT, o espectro do C1s também é composto por cinco picos (Fig. 16 (a), Tab.2). A atribuição dos picos é igual para os SWCNT comparativamente ao grafeno<sup>114-116</sup>. E mais uma vez o espectro do O1s confirma os picos das ligações carbono-oxigénio do C1s (Fig. 16 (b)). No entanto os SWCNT não apresentam presença aparente de ligações contendo azoto.

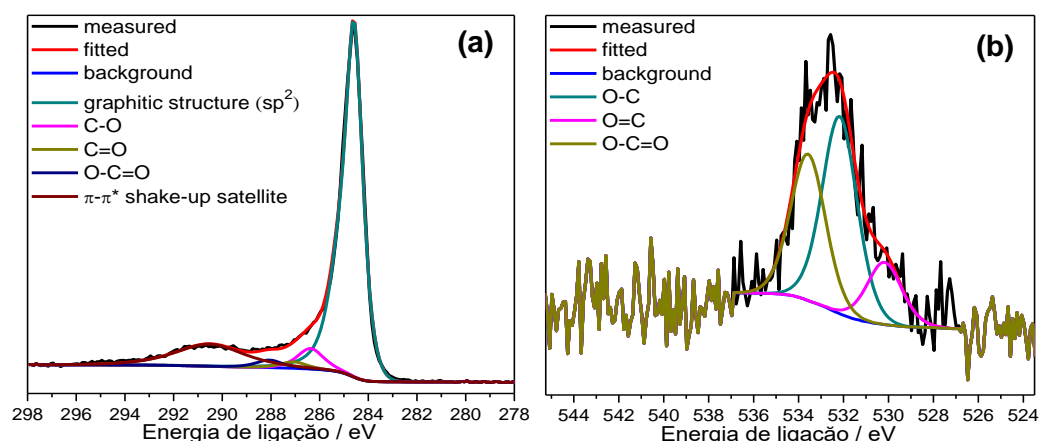


Fig. 16: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), O 1s (b) dos SWCNT.

### 3.2.2 Nitreto de Carbono Grafítico

O espectro de XPS de alta resolução do C 1s referente ao composto g- $C_3N_4$  é constituído por cinco picos (Fig. 17 (a); Tab. 2). O pico a 284,6 eV é atribuído à estrutura gráfica ( $sp^2$ ), a 285,6 eV encontra-se o pico relativo às ligações simples de carbono C-N-C, e a 286,4 eV o pico é alusivo à ligação C-O que ocorre de uma eventual oxidação do carbono. Porém, este pico não era esperado em condições ideais, este pico é confirmado no espectro do O 1s (Fig. 17 (c)). O pico que se encontra a 288,4 eV é característico da presença dos átomos de carbono que têm ligações duplas e simples com os átomos de azoto ( $N-C=N$ )<sup>101, 117-119</sup>. A presença de ligações duplas é também comprovada pelo pico observado da excitação- $\pi$  que aparece em todos os compostos de carbono que apresentam ligações duplas. A sua posição encontra-se a 5,9 eV acima do pico C 1s básico a 293,8 eV. A. P. Dementjev et al.<sup>117</sup> obtém um valor próximo de 7 eV o que suporta a evidência apresentada. Os restantes não apresentam excitação- $\pi$ , confirmando que as ligações duplas estão ausentes nesses carbonos.

O espectro XPS do N 1s foi ajustado com 3 picos a 398,8, 400,1 e 401,3 eV. O pico a 398,8 eV é atribuído a átomos de azoto  $sp^2$  ligados a dois átomos de carbono<sup>101, 117-119</sup>. O pico a 400,1 eV corresponde a átomos de azoto ligados a três átomos de carbono  $sp^2$  na estrutura C-N. E o terceiro pico a 401,3 eV corresponde à ligação C-N-H<sup>118</sup>. Por último, o pico adicional a 404,8 eV é atribuído a excitações- $\pi$ <sup>117</sup>. Apesar do espectro O 1s mostrar um só pico (referente à ligação O-C) e de contribuir com (apenas) 2,1% da composição elementar, o pico a 401,3 eV do espectro N 1s pode «mascarar» a presença de radicais NO tal como sugere K. J. Boyd et al.<sup>120</sup> o que confirma a contaminação, uma vez que a sua presença não é esperada em condições ideais

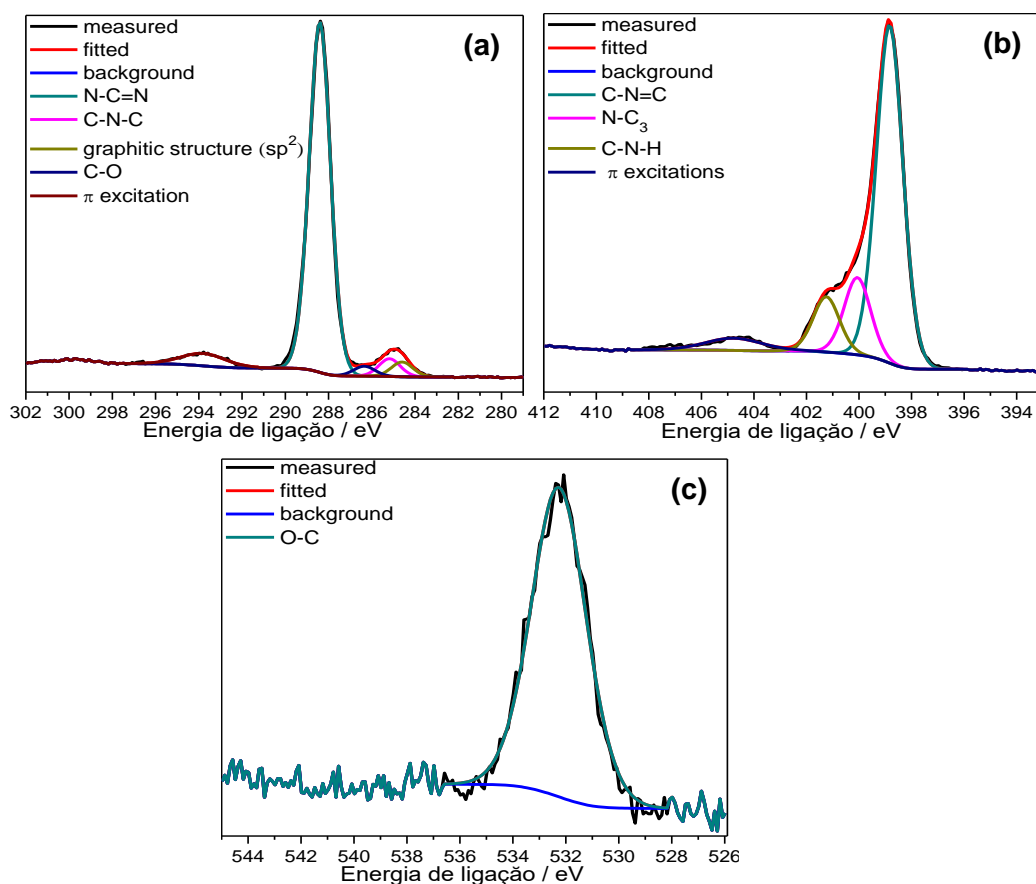


Fig. 17 Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c) do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 3.2.3 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT

As Fig. 18 e 19 mostram as desconvoluções dos espectros de alta resolução de XPS dos nanomateriais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US. Os espectros indicaram, obviamente, a coexistência dos elementos de carbono, azoto e oxigénio. Na tabela 2 é possível confirmar a predominância percentual do carbono tal como seria de esperar. É de referir que nas amostras que contêm os nanotubos de carbono a percentagem de azoto é de cerca de metade em relação às amostras que contêm grafeno, isto acontece porque na amostra inicial de nanotubos de carbono não foi detetada qualquer presença de azoto.

O espectro C1s exibido na Fig. 18 (a), referente ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ pode ser deconvolucionado em 7 picos com energias de ligação de 284,6, 286,1, 286,7, 287,6, 288,5, 290,9 e 294,2 eV que podem ser atribuídos, respetivamente, à estrutura gráfica (sp<sup>2</sup>), a ligações simples e duplas carbono-azoto (N-C=N), a ligações simples carbono-oxigénio (C-O), a ligações duplas carbono-oxigénio (C=O), a ligações simples e duplas

O-C=O<sup>101, 105, 114-119, 121-122</sup>, o pico satélite devido às transições  $\pi-\pi^*$ <sup>105, 114-115, 122</sup> e por último a presença de ligações duplas é também comprovada pelo pico observado da excitação- $\pi$  que aparece em todos os compostos de carbono que apresentam ligações duplas<sup>117</sup>. Este último é claramente referente ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mostrando assim que a síntese destes compostos foi nitidamente bem-sucedida.

No que diz respeito ao espectro de N1s (Fig. 18 (c)), este exhibe três estados de N, incluindo o pico a 399,0 eV que é atribuído a átomos de azoto sp<sup>2</sup> ligados a dois átomos de carbono<sup>101, 105, 117-119, 122</sup>. O pico a 400,3 eV corresponde a átomos de azoto ligados a três átomos de carbono sp<sup>2</sup> na estrutura C-N<sup>101, 105, 117-119, 122</sup>. E o terceiro pico a 401,5 eV corresponde à ligação C-N-H<sup>118</sup>. Sugere-se que a estrutura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não foi alterada depois de ter sido combinada com grafeno. O pico que aparecia a 400,4 eV no grafeno sozinho tinha uma contribuição de 0,6% para o mesmo, sugere-se também que este pico esteja «mascarado» na deconvolução uma vez que após a incorporação este traria uma contribuição teórica de apenas 0,3%.

Quanto ao espectro XPS na região de O 1s (Fig. 18 (e)), este exhibe 3 picos: a 530,9, 532,1 e a 533,3 eV que correspondem a ligações duplas oxigénio-carbono (O=C), ligações simples oxigénio-carbono (O-C) e a ligações simples e duplas oxigénio-carbono (O-C=O), respetivamente.

Esta atribuição de picos pode ser extrapolada para os compostos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US com pequenas variações dos valores da energia de ligação. No entanto, existem desconvoluções em que o número de picos varia como é o caso do espectro do C 1s da amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ (Fig. 19 (a)) onde a deconvolução sugerida não apresenta o pico referente à excitação- $\pi$ . Na amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US são apresentados, nos espectros N 1s (Fig. 19 (c) e (d)), os picos referentes às excitações- $\pi$ . E por último no espectro do O 1s (Fig. 19 (e)) referente à amostra g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ não foi detetado o pico referente às ligações O-C=O.

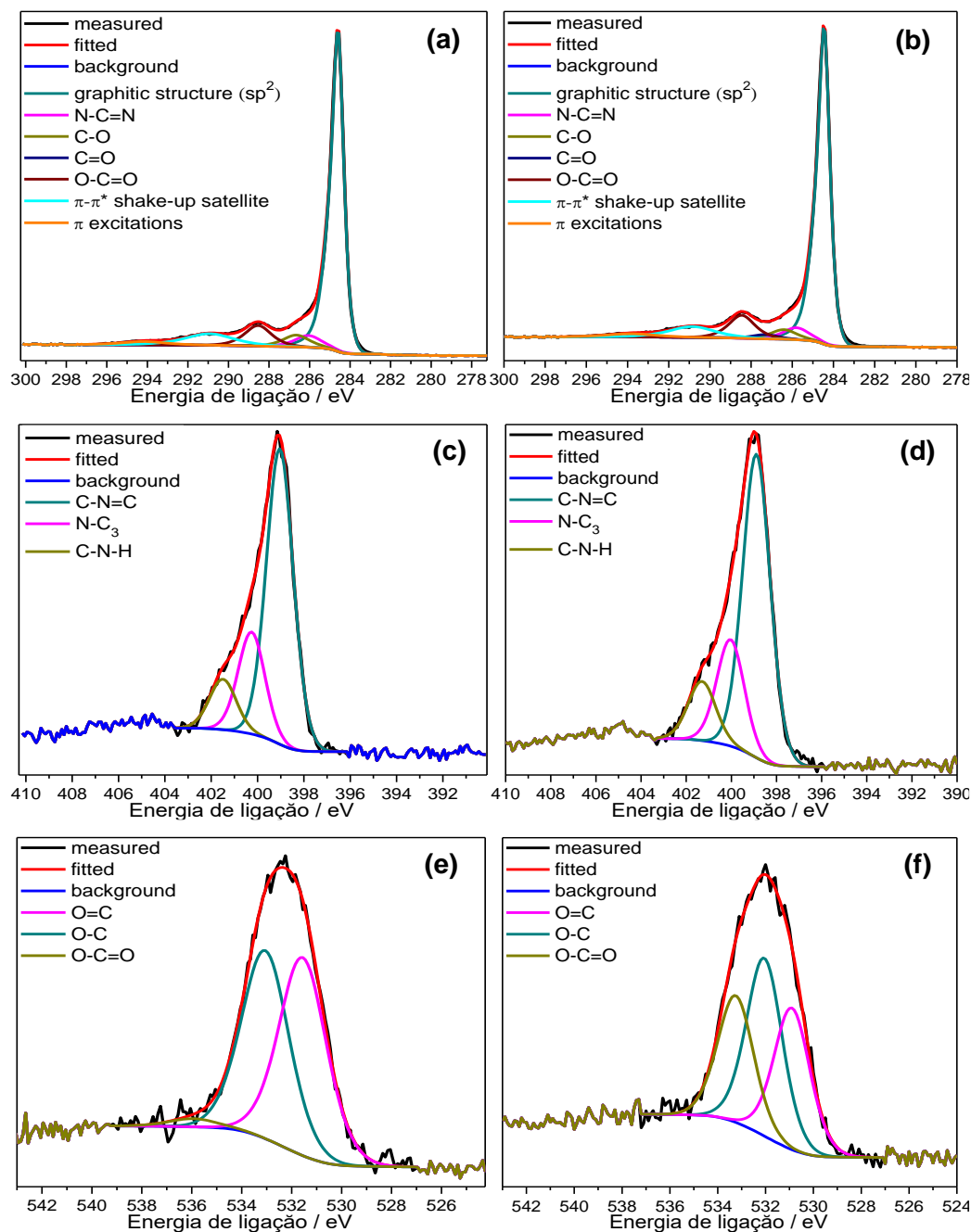


Fig. 18 Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (c) e O 1s (e) do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ e deconvolução do C 1s (b), N 1s (d) e O 1s (f) do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US.

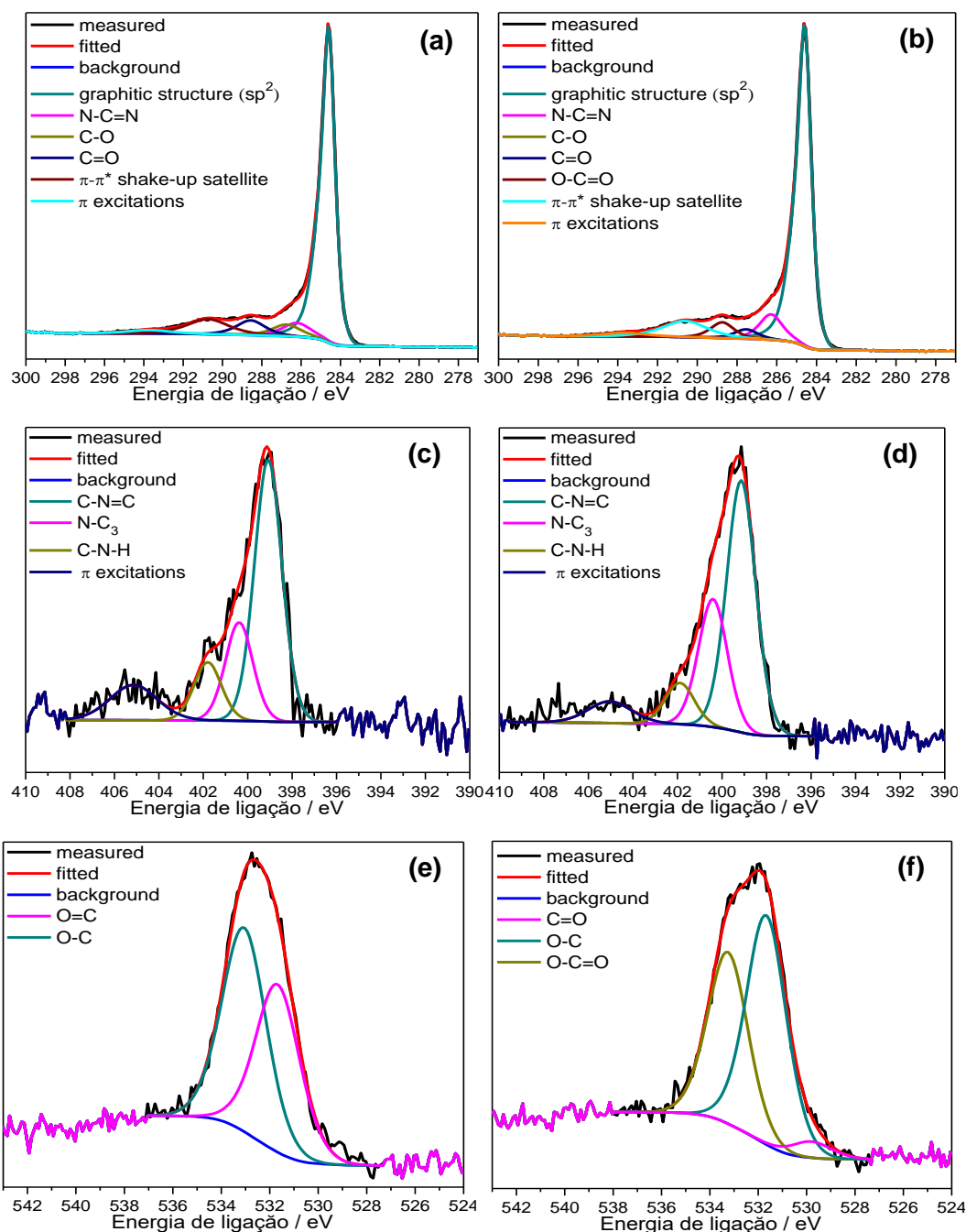


Fig. 19: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (c) e O 1s (e) do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e deconvolução do C 1s (b), N 1s (d) e O 1s (f) do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US.

### 3.2.4 PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

A análise por XPS revelou quatro picos para o espectro de alta resolução na região de C 1s (Fig. 20 (a)) com valores de 284,6, 285,9, 288,4 e 294,1 eV. O pico principal apresenta-se a 284,6 eV e é atribuído à estrutura gráfica (sp<sup>2</sup>), o pico a 285,9



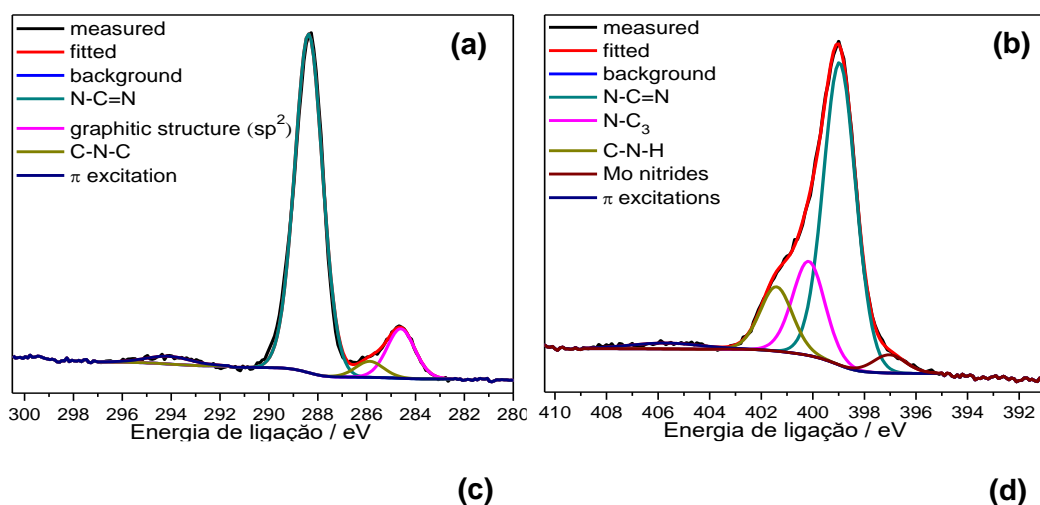
eV é atribuída a ligações simples de carbono C-N-C<sup>101, 117-119</sup>. O pico que se encontra a 288,4 eV é característico da presença dos átomos de carbono que têm ligações duplas e simples com os átomos de azoto (N-C=N). Mais uma vez a presença de ligações duplas é também comprovada pelo pico observado da excitação- $\pi$  que aparece a 294,1 eV<sup>117</sup>.

O espectro XPS do N 1s (Fig. 20 b)) foi ajustado com 4 picos a 397.0, 398.8, 399.9, e 401.1 eV. O pico a 398.8 eV é atribuído a átomos de azoto sp<sup>2</sup> ligados a dois átomos de carbono<sup>101, 117-119</sup>. O pico a 399.9 eV corresponde a átomos de azoto ligados a três átomos de carbono sp<sup>2</sup> na estrutura C-N. O pico a 401.1 eV corresponde à ligação C-N-H<sup>118</sup>. A 397.0 eV é detetado o pico referente a nitretos de molibdénio provenientes da interação com o polioxometalato<sup>123</sup>. Por último, o pico adicional a 404.9 eV é atribuído a excitações- $\pi$ <sup>117</sup>.

O espectro de alta resolução na região de O 1s (Fig. 20 (c)) apresenta 3 picos a 530.5, 531,6, 532,9 eV. O pico a 532,9 eV é referente à ligação simples O-C<sup>101, 117-119</sup>. No entanto os picos a 530,5 e a 531,6 eV são respetivamente associados a ligações simples de O-Mo e O-P<sup>124-125</sup>.

Nos espectros de alta resolução na região de P 2p (Fig. 20 (d)) pode observar-se dois picos 133,5 e a 134,3 eV. As energias de ligação do P 2p podem ser resolvidas em dupletos 2p<sub>1/2</sub> + 2p<sub>3/2</sub> devido ao acoplamento spin-orbital.

O espectro característico do Mo 3d (Fig. 20 (e)) sugere 4 picos. Os picos a 232,5 e a 235,7 eV são atribuídos a Mo 3d<sub>5/2</sub> e a Mo 3d<sub>3/2</sub>, respetivamente, devido à presença de espécies Mo<sup>6+</sup>. Por sua vez, os picos a 231,1 e a 234,2 eV são atribuídos a Mo 3d<sub>5/2</sub> e a Mo 3d<sub>3/2</sub>, respetivamente, devido à existência de espécies Mo<sup>5+</sup> do POM<sup>121, 124-125</sup>.



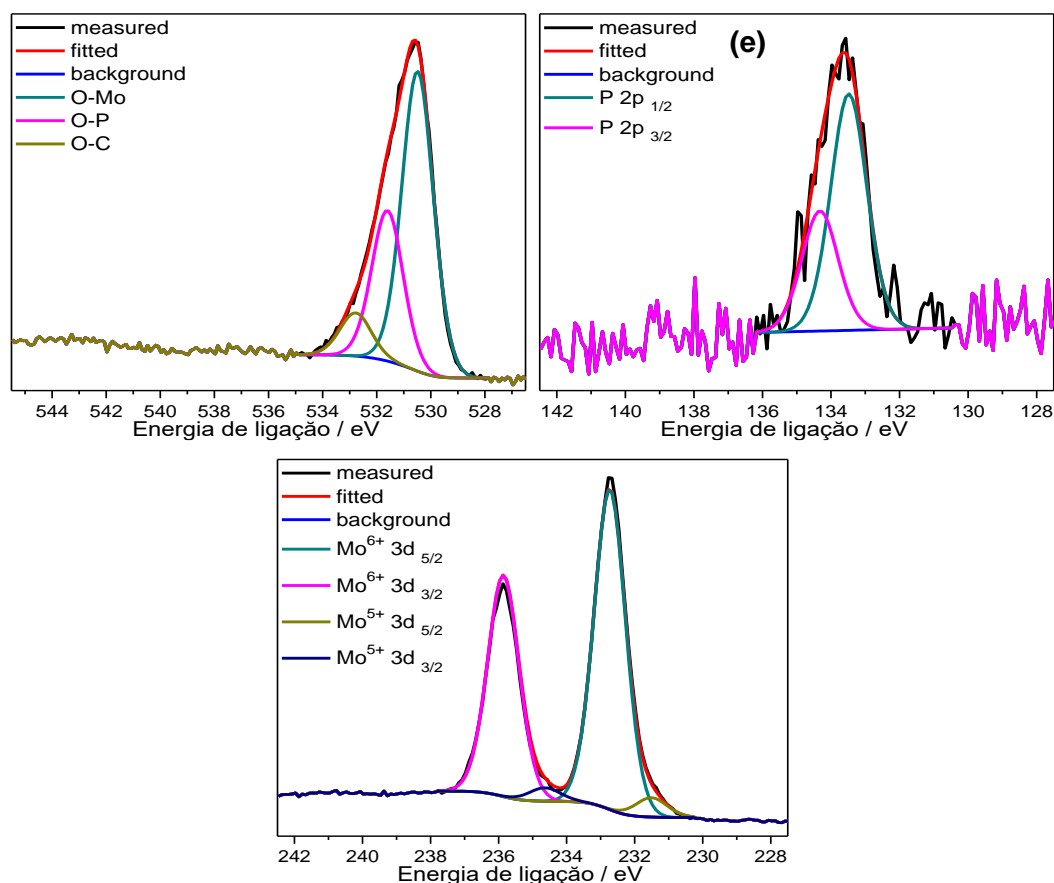


Fig. 20: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), P 2p (d) e Mo 3d (e) do  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ .

### 3.2.5 $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$

O espectro de alta resolução na região de C 1s da amostra  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  mostra seis picos (Fig. 21 (a)) a 284,6, 286,2, 288,2, 288,6, 290,9 e 294,3 eV. O pico principal a 284,6 eV é atribuído à estrutura gráfica ( $\text{sp}^2$ ), o pico a 286,2 eV é atribuída a ligações simples e duplas carbono-azoto ( $\text{N-C=N}$ ), o pico que se encontra a 288,2 eV é característico de ligações simples carbono-oxigénio ( $\text{C-O}$ ) e o pico a 288,2 eV é referente a ligações duplas carbono-oxigénio ( $\text{C=O}$ )<sup>101, 105, 114-119, 121-122</sup>. O pico satélite devido às transições  $\pi-\pi^*$  aparece a 290,9 eV<sup>105, 114-115, 122</sup>. E por último a presença de ligações duplas é comprovada pelo pico observado a 294,3 eV da excitação- $\pi$ <sup>117</sup>.

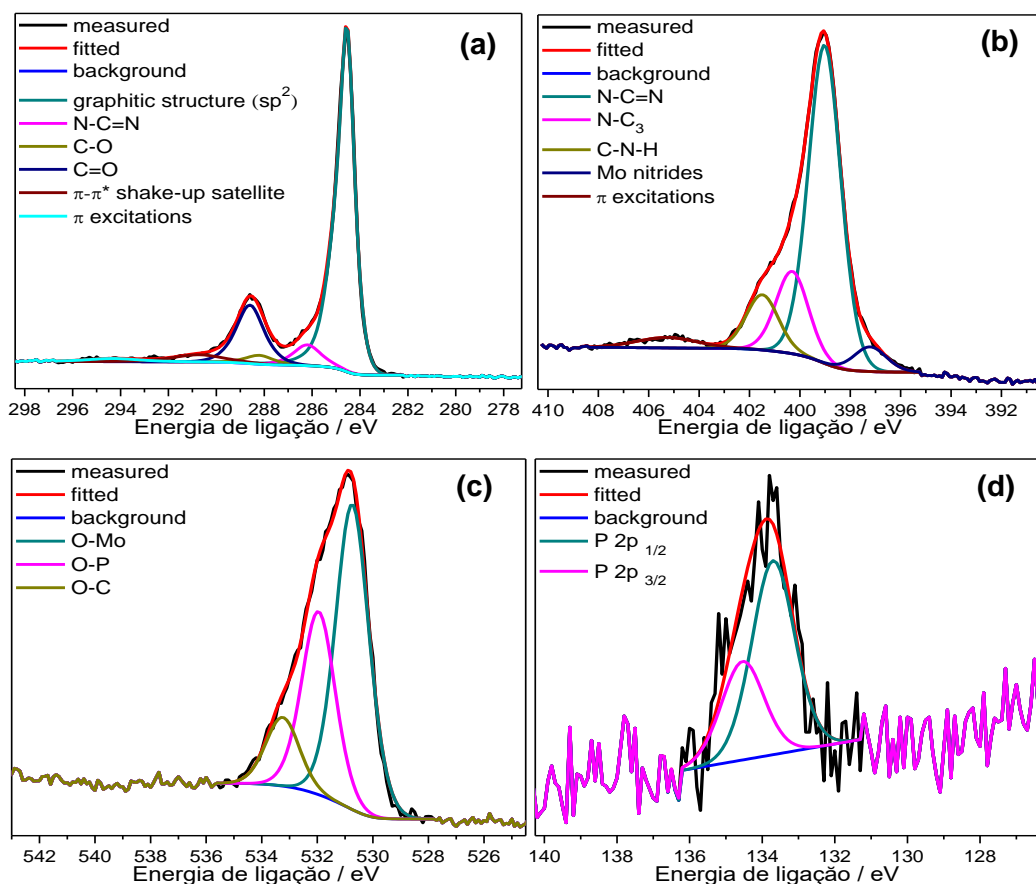
O espectro de alta resolução na região de N 1s (Fig. 21 (b)) foi ajustado com 4 picos a 397,0, 399,0, 400,2, e 401,4 eV. O pico a 399,0 eV é atribuído a átomos de azoto  $\text{sp}^2$  a dois átomos de carbono<sup>101, 117-119</sup>. O pico a 400,2 eV corresponde a átomos de azoto ligados a três átomos de carbono  $\text{sp}^2$  na estrutura C-N. O pico a 401,4 eV

corresponde à ligação C-N-H<sup>118</sup>. A 397,0 eV é detetado o pico referente a nitretos de molibdénio provenientes da interação com o polioxometalato<sup>123</sup>. Por último, o pico adicional a 405,7 eV é atribuído a excitações-  $\pi$ <sup>117</sup>.

O espectro de alta resolução na região de O 1s (Fig. 21 (c)) apresenta 3 picos a 530,7, 532,0, e a 533,3 eV. O pico a 533,3 eV é referente à ligação simples O-C<sup>101, 117-119</sup>. No entanto os picos a 530,7 e a 533,3 eV são, respetivamente, associados a ligações simples de O-Mo e O-P<sup>124-125</sup>.

Nos espectros de alta resolução na região de P 2p (Fig. 21 (d)) pode observar-se dois picos 133,7 e a 134,5 eV. As energias de ligação do P 2p podem ser resolvidas em dupletos 2p<sub>1/2</sub> +2p<sub>3/2</sub> devido ao acoplamento spin-orbital.

O espectro característico do Mo 3d (Fig. 21 (e)) sugere 4 picos. Os picos a 232,9 e a 236,0 eV são atribuídos a Mo 3d<sub>5/2</sub> e a Mo 3d<sub>3/2</sub>, respetivamente, devido à estrutura Mo<sup>6+</sup> do POM. Por sua vez, os picos a 231,4 e a 234,5 eV são atribuídos a Mo 3d<sub>5/2</sub> e a Mo 3d<sub>3/2</sub>, respetivamente, devido à estrutura Mo<sup>5+</sup> do POM<sup>121, 124-125</sup>.



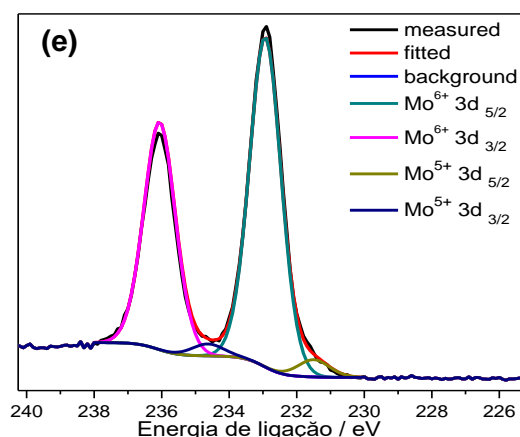
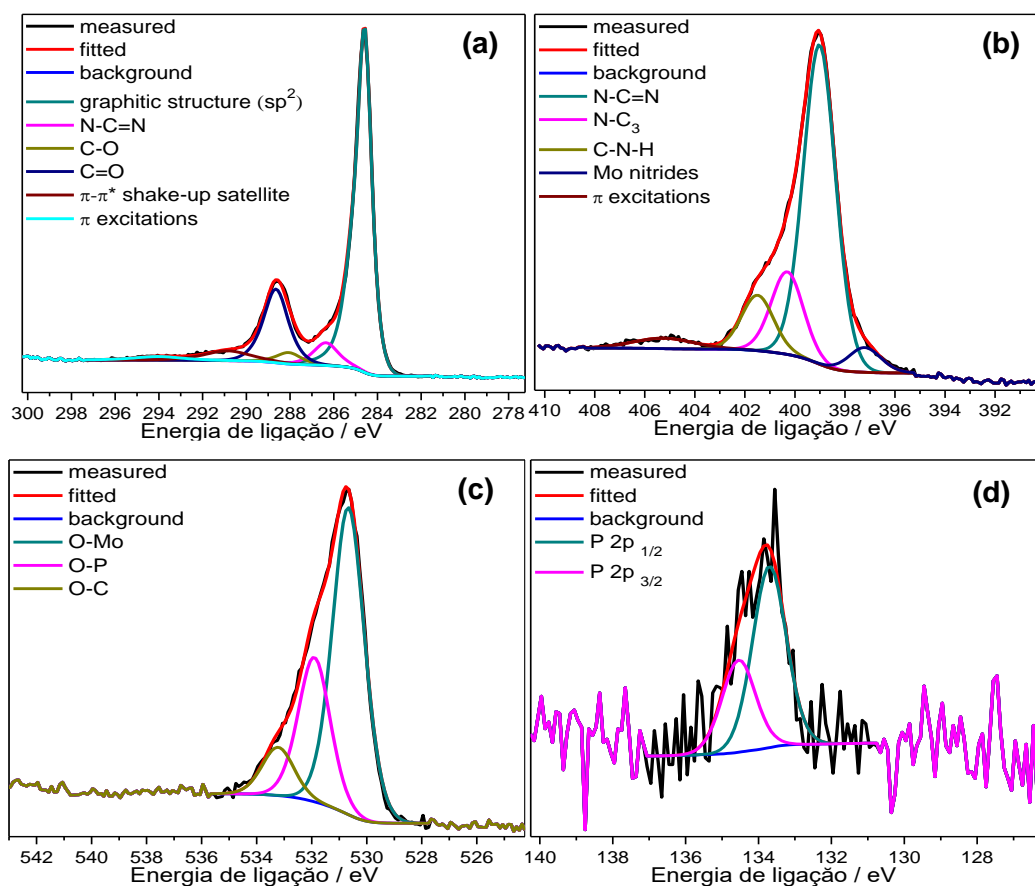


Fig. 21: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), P 2p (d) e Mo 3d (e) do  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ .

As deconvoluções sugeridas para a amostra  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  podem ser extrapoladas para o composto  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ . Os respectivos espectros são apresentados na Fig. 22.



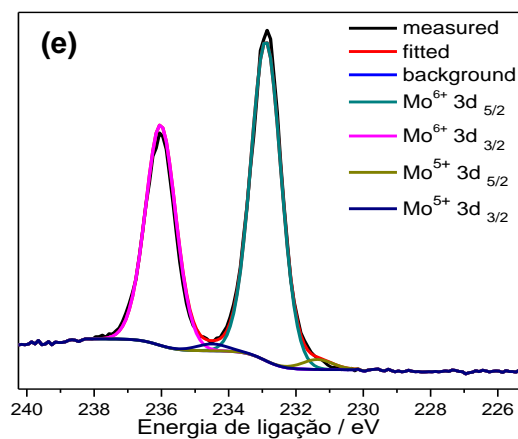


Fig. 22: Deconvolução dos espectros de alta resolução de XPS nas regiões C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c), P 2p (d) e Mo 3d (e) do POM@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT.

Tab. 2: Energias de ligação de cada componente para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, GFx, SWCNT, N-FLG, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US obtido por deconvolução dos espectros XPS.

Amostra	Energia de ligação (eV)		
	C 1s	O 1s	N 1s
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	284,6 (1,16), 285,2 (1,16), 286,4 (1,16), 288,4 (1,16), 293,8 (2,40)	532,3 (2,44)	398,8 (1,19), 400,1 (1,19), 401,3 (1,19), 404,8 (1,19)
GFx	284,6 (0,75), 286,2 (0,98), 287,1 (0,98), 288,3 (0,98), 290,6 (3,5)	531,0 (1,77), 532,3 (1,77), 533,3 (1,77)	400,4 (3,0)
SWCNT	284,6 (0,86), 286,4 (1,28), 287,1 (1,28), 288,1 (1,28), 290,5 (3,3)	530,2 (1,83), 532,2 (1,83), 533,6 (1,83)	-
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_MQ	284,6 (0,67), 286,1 (1,60), 286,7 (1,60), 287,6 (1,60), 288,5 (1,60), 290,9 (2,80), 294,2 (2,50)	531,7 (2,24), 533,1 (2,24), 535,9 (2,24)	399,0 (1,36), 400,3 (1,36), 401,5 (1,36)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_US	284,5 (0,66), 285,8 (1,50), 286,4 (1,50), 287,3 (1,50), 288,5 (1,50), 290,9 (2,6), 293,8 (2,7)	530,9 (1,77), 532,1 (1,77), 533,3 (1,77)	398,9 (1,43), 400,0 (1,43), 401,3 (1,43)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_MQ	284,6 (0,75), 286,2 (1,72), 286,7 (1,72), 288,6 (1,72), 290,7 (2,5), 293,7 (2,5)	531,7 (2,15), 533,1 (2,15)	399,1 (1,45), 400,4 (1,45), 401,8(1,45), 405,1 (2,50)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_US	284,6 (0,78), 286,3 (1,38), 287,0 (1,38), 287,5 (1,38), 288,7 (1,38), 290,6 (2,6), 293,6 (2,5)	529,8 (1,96), 531,7 (1,96), 533,3 (1,96)	399,1 (1,53), 400,4 (1,53), 401,9 (1,53), 405,4 (2,30)

<sup>a</sup> Os valores entre parênteses referem-se aos valores de FWHM (*Full width at half maximum*) dos picos.

Tab. 3: Energias de ligação de cada componente para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx e PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT obtido por deconvolução dos espectros XPS.

Amostra	Energia de ligação (eV)				
	C 1s	O 1s	N 1s	P 2p <sub>1/2</sub> +2p <sub>3/2</sub>	Mo 3d <sub>3/2</sub> +3d <sub>5/2</sub>
PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	284,6 (1,34), 285,9 (1,34),	530,5 (1,37),	397,0 (1,36), 398,8	133,5 (1,24),	231,5 (1,09), 232,7
	288,4 (1,34), 294,1 (2,18)	531,6 (1,37),	(1,36), 399,9 (1,36),	134,3 (1,24)	(1,09), 234,6 (1,09),
		532,8 (1,37)	401,1 (1,36), 404,9 (2,23)		235,9 (1,09)
PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx	284,6 (0,77), 286,2 (1,37),	530,7 (1,42),	397,0 (1,48), 399,0	133,7 (1,39),	231,5 (1,10), 233,0
	288,2 (1,37), 288,6 (1,37),	532,0 (1,42),	(1,48), 400,2 (1,48),	134,5 (1,39)	(1,10), 234,6 (1,10),
	290,7 (2,5), 294,3 (2,5)	533,3 (1,42)	401,4 (1,48), 405,7 (3,28)		236,1 (1,10)
PMo <sub>12</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT	284,6 (0,79), 286,4 (1,33),	530,7 (1,37),	397,2 (1,51), 399,0	133,7 (1,09),	231,4 (1,06), 232,9
	288,1 (1,33), 288,7 (1,33),	531,9 (1,37),	(1,51), 400,3 (1,51),	134,5 (1,09)	(1,06), 234,5 (1,06),
	290,9 (2,5), 294,0 (2,5)	533,2 (1,37)	401,5 (1,51), 405,3 (2,85)		236,0 (1,06)

<sup>a</sup> Os valores entre parênteses referem-se aos valores de FWHM (*Full width at half maximum*) dos picos.

### 3.3 Caracterização Eletroquímica

#### 3.3.1 Cálculo da Área Eletroquímica

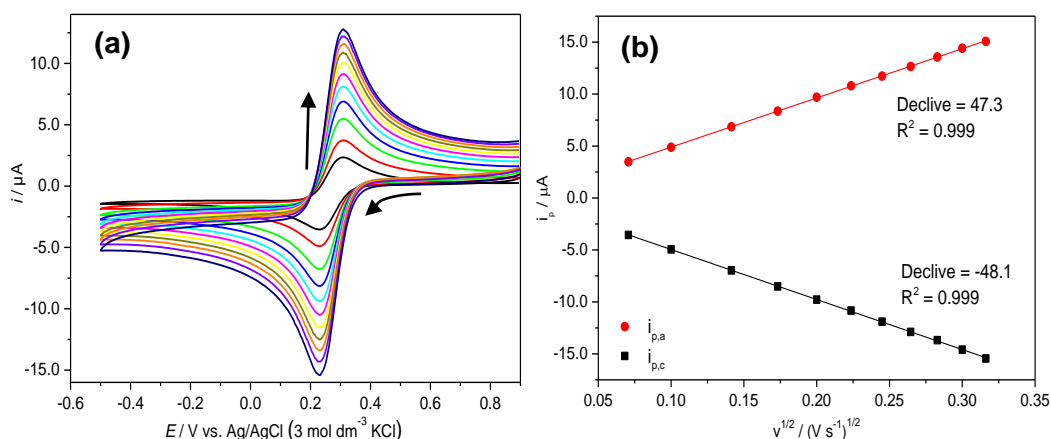
Com o objetivo de se determinar a área eletroativa dos elétrodos (limpo e modificados) efetuou-se o estudo de voltametria cíclica em duas soluções:  $K_3[Fe(CN)_6]$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) e  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), ambas em  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ .

O estudo na solução de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  foi realizado entre os potenciais de 0,9 e -0,5 V e na solução de  $[Ru(NH_3)_6]^{3+/4+}$  entre 0,4 e -0,6 V. Em ambos os casos as velocidades de varrimento variaram entre 0,005 e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ .

A área eletroativa foi calculada com recurso à equação de *Randles-Sevcik* e assumindo que os processos do elétrodo são controlados por difusão:

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_R^{1/2} [R]_{\infty} v^{1/2} \quad (1)$$

onde  $n$  é número de eletrões envolvidos no processo,  $A$  é a área geométrica do elétrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D_R$  é coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $[R]_{\infty}$  é a concentração das espécies ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $v$  é a velocidade de varrimento ( $\text{V s}^{-1}$ ) e  $i_{pa}$  é a corrente do pico anódico (A). Para a solução de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ , a concentração foi de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  e o coeficiente de difusão é  $6,30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  <sup>87</sup>. Para a solução eletrólito de  $[Ru(NH_3)_6]^{3+/4+}$  <sup>87</sup>, a concentração foi de  $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  e o coeficiente de difusão é  $6,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Nas Fig. 23 a 25 encontram-se representados os voltamogramas de todos os compostos estudados, bem como a representação de  $i$  vs.  $v^{1/2}$  na solução de  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ .





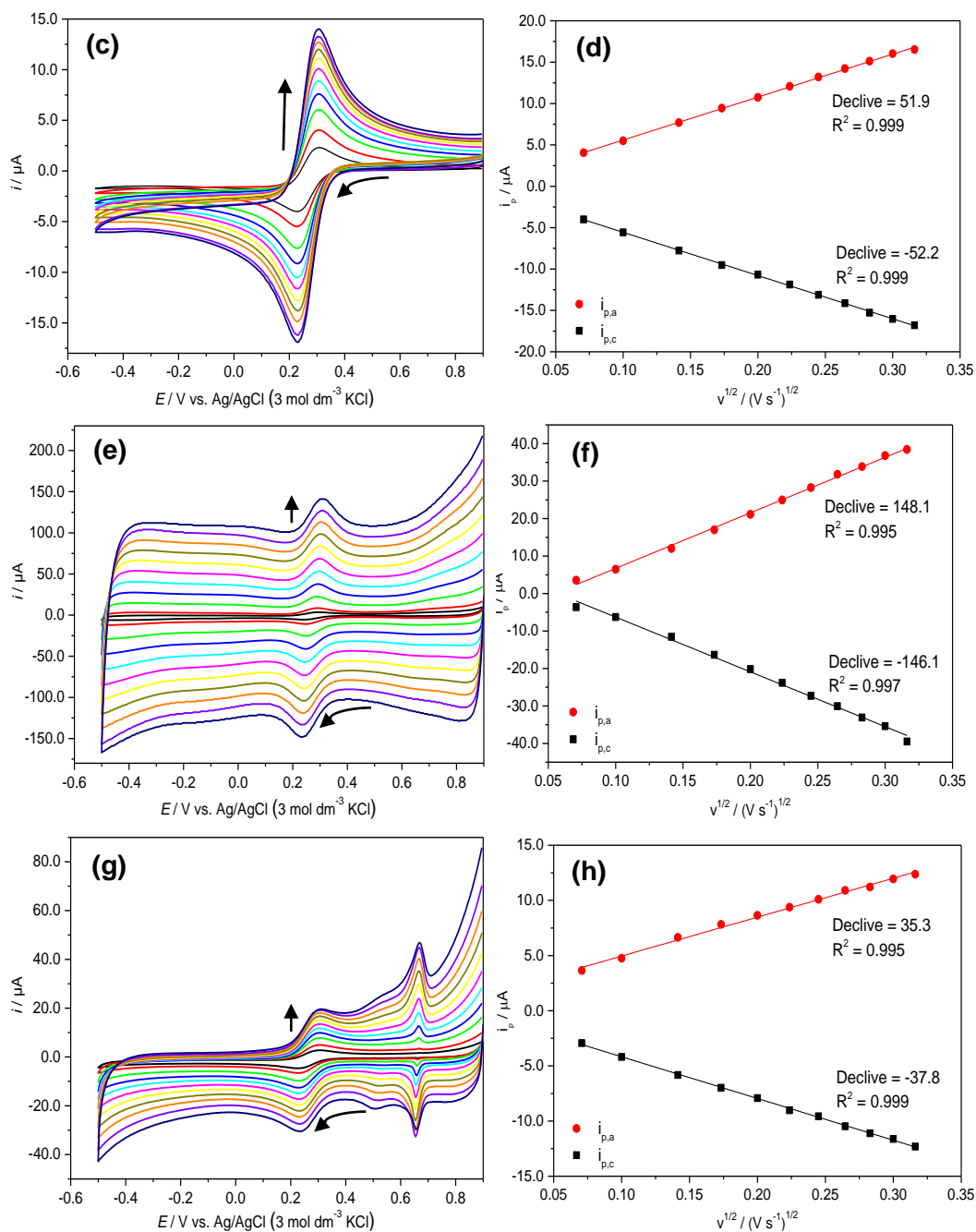


Fig. 23: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100 V s<sup>-1</sup>) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a) elétrodo não modificado, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (e) GFx e (g) SWCNT na solução eletrólito de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>.

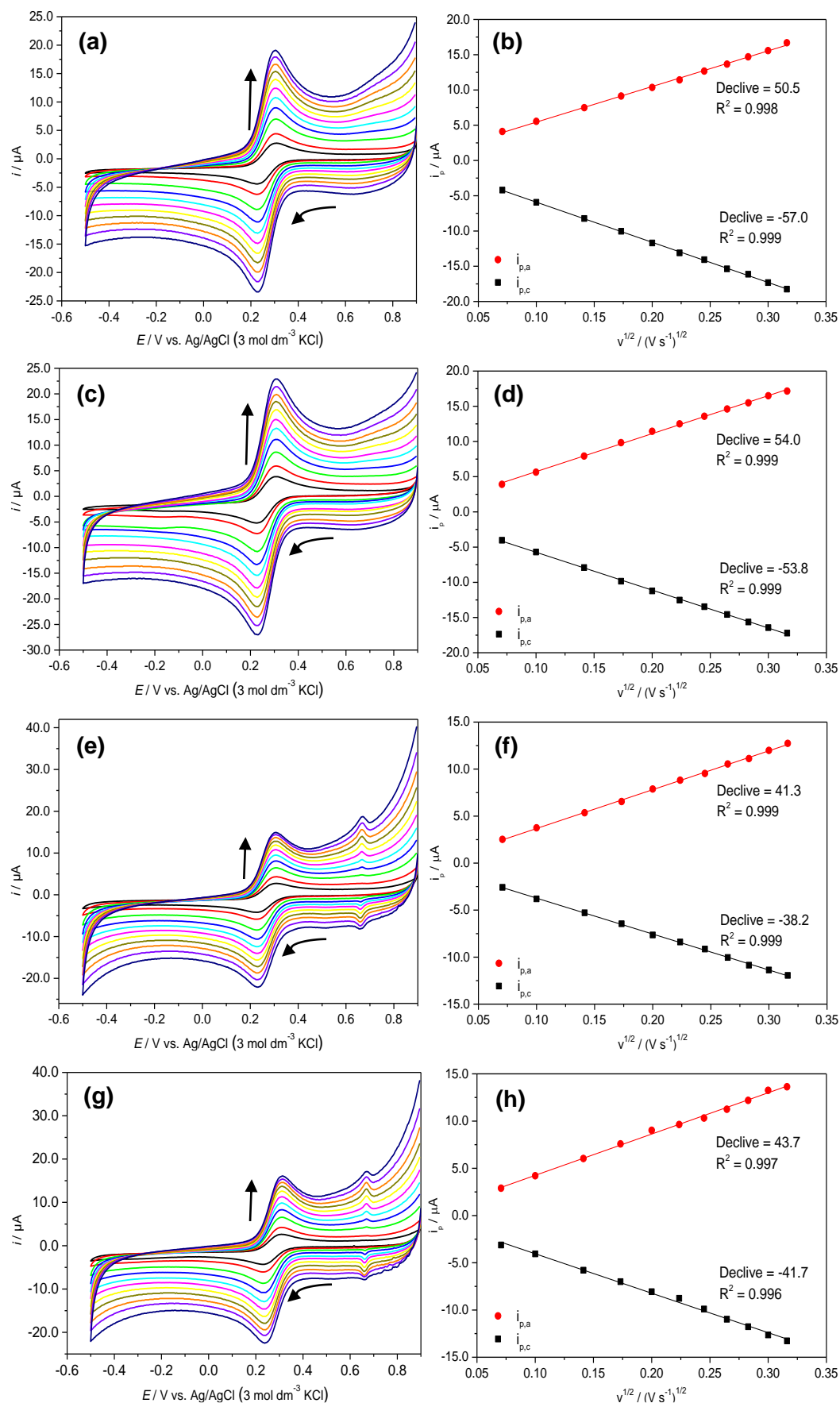


Fig. 24: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100  $V s^{-1}$ ) e respectivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento

de (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, (e) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, (g) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US na solução eletrólito de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>.

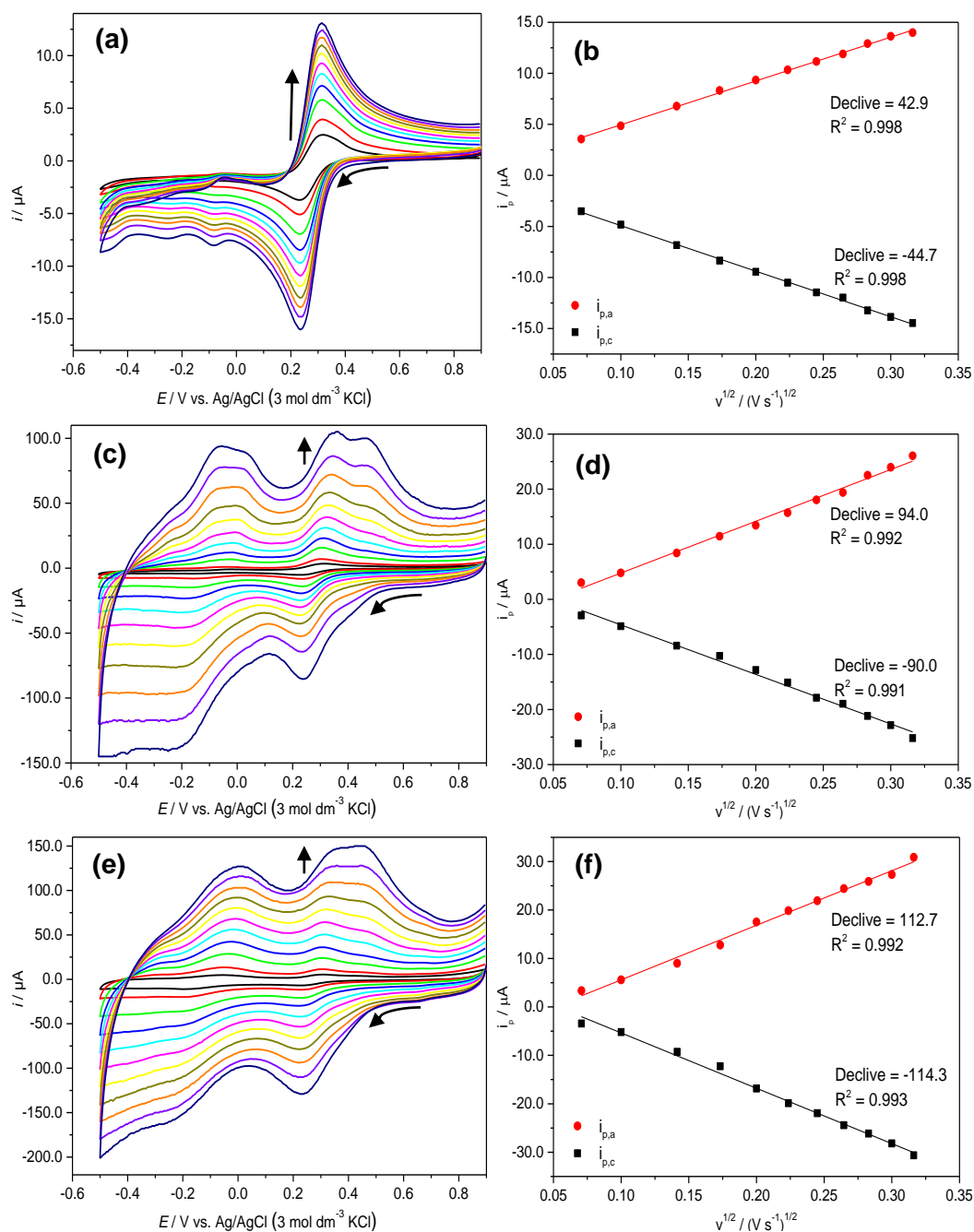
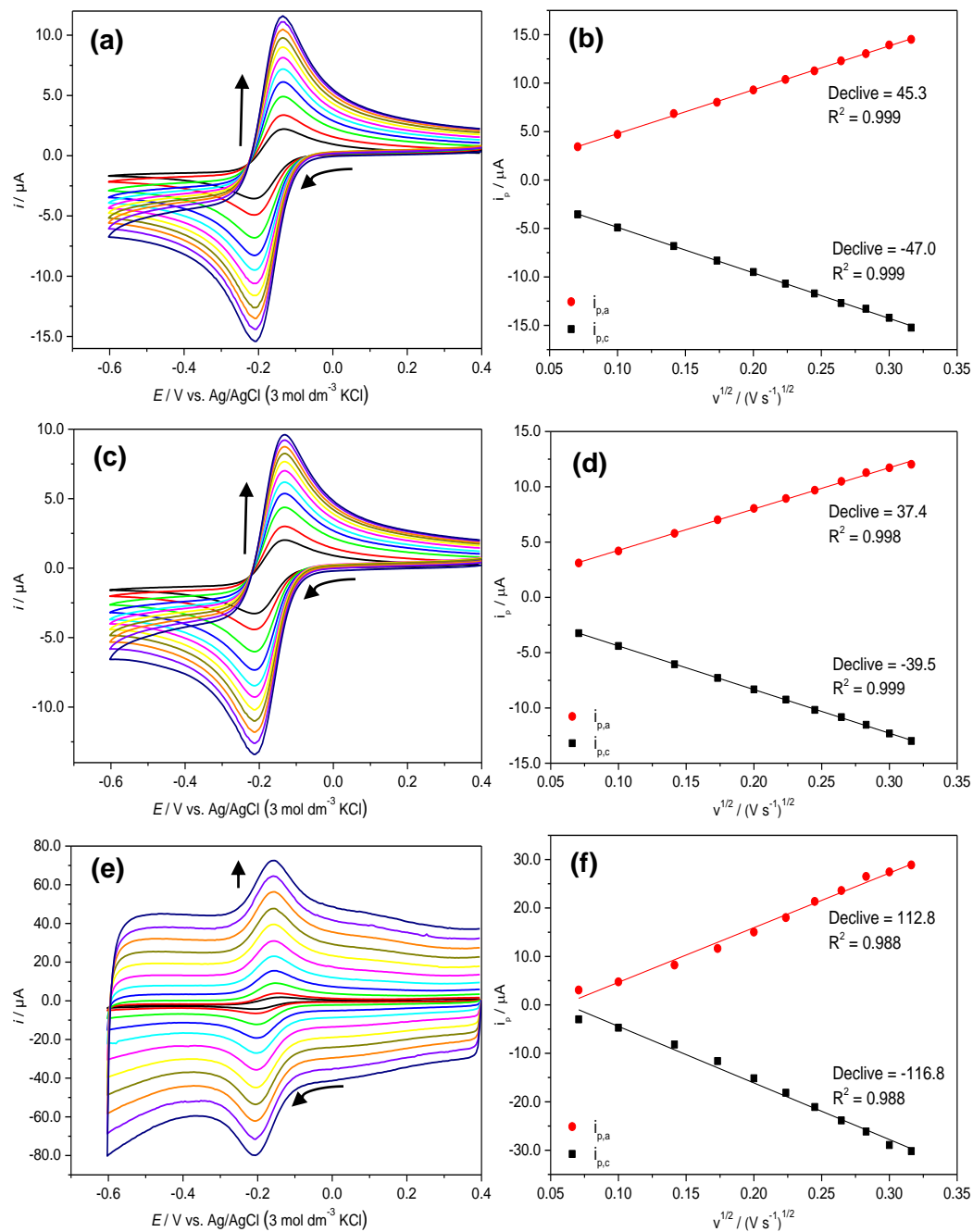
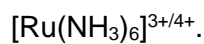


Fig. 25: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100 V s<sup>-1</sup>) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a) PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (c) PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx, (e) PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT na solução eletrólito de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>.

Na Fig. 26 a 28 encontram-se representados os voltamogramas de todos os compostos estudados, bem como a representação de  $i$  vs.  $v^{1/2}$  da solução de



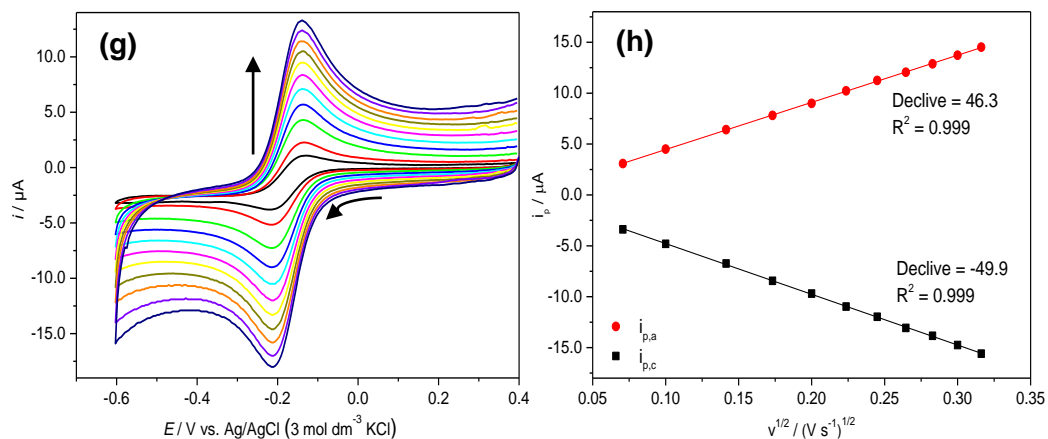
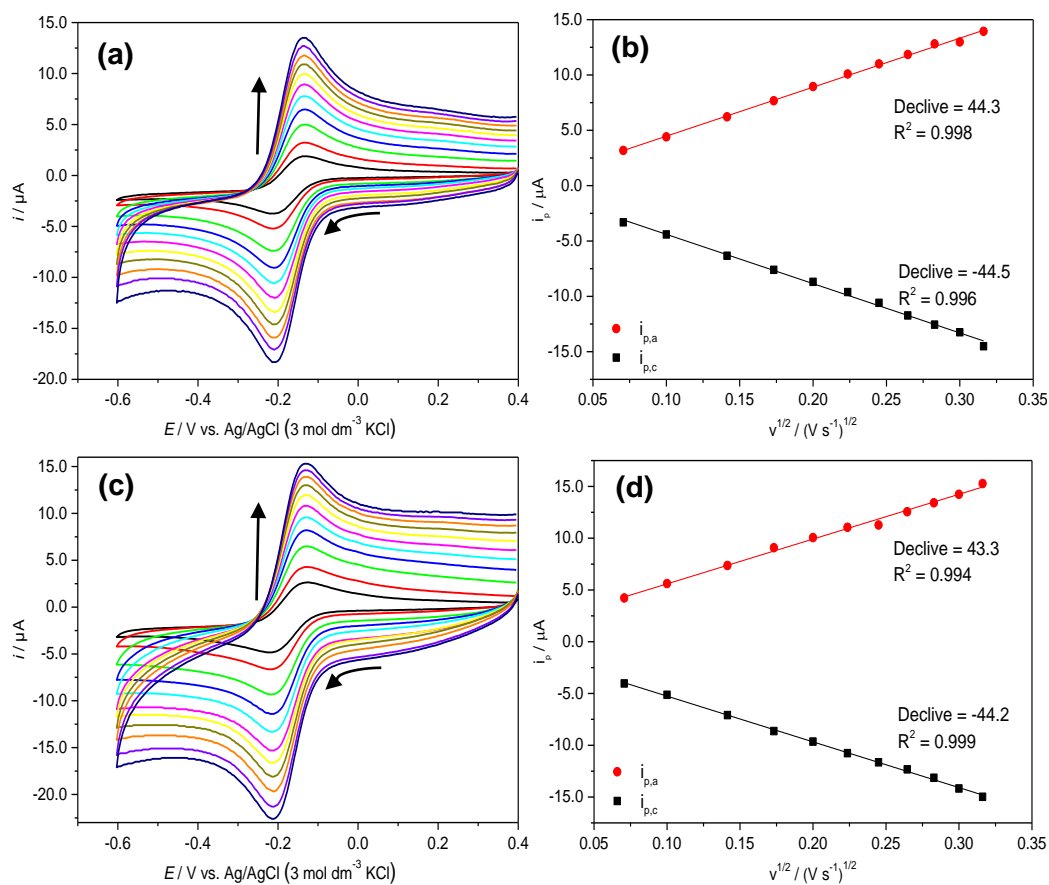


Fig. 26: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100 V s<sup>-1</sup>) e respectivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a) elétrodo não modificado, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (e) GFx, (g) SWCNT na solução eletrólito de [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup>.



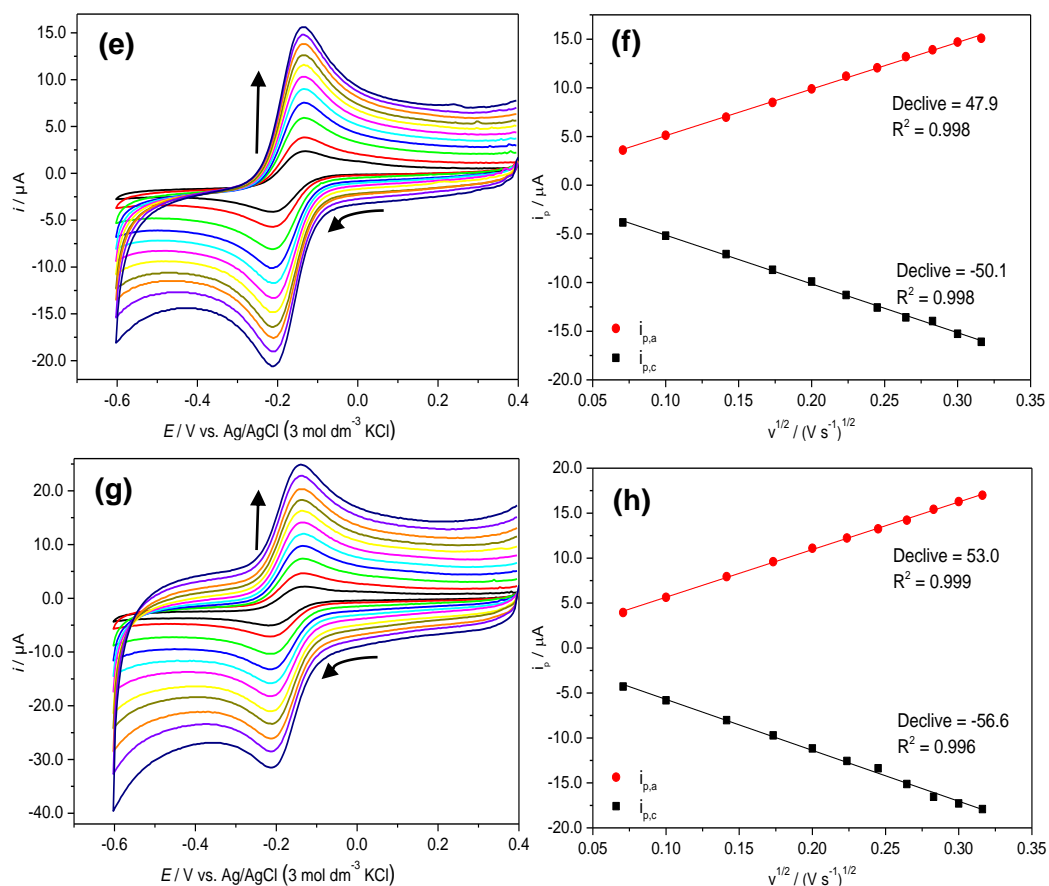
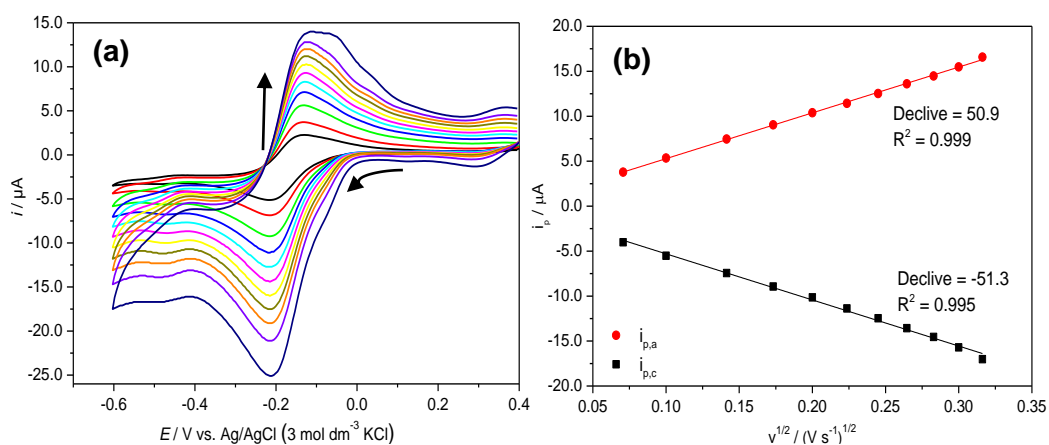


Fig. 27: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100  $V s^{-1}$ ) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, (e) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, (g) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US na solução eletrólito de  $[Ru(NH_3)_6]^{3+/4+}$ .



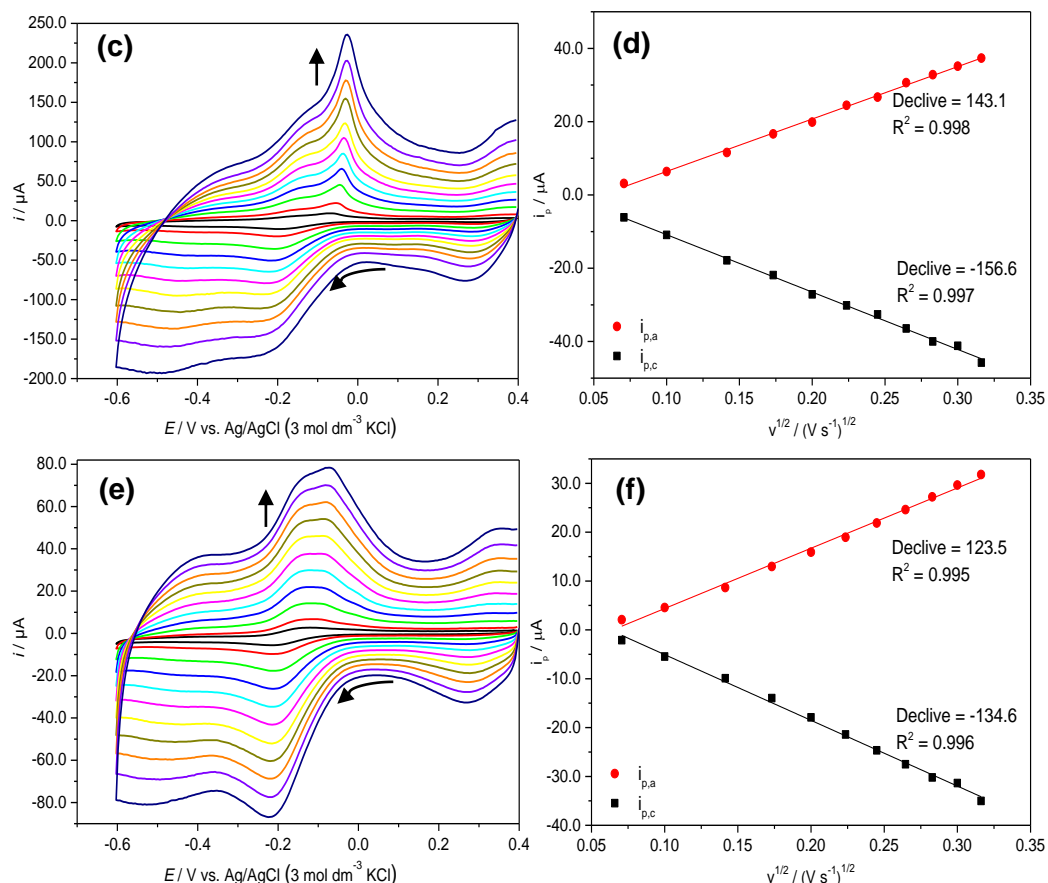


Fig. 28: Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento (0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ ) e respetivas representações lineares da intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de (a)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (e)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  na solução eletrólito de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ .

A partir destes dados e da expressão anteriormente referida para o cálculo de  $i_{pa}$  foi possível calcular a área eletroativa de cada um dos elétrodos, limpo e modificados.

Na tabela 4 encontram-se representados os valores das áreas eletroativas obtidos, para o processo de oxidação ( $i_{pa}$ ) de todos os compostos, nas duas diferentes soluções de eletrólito.

Verifica-se um aumento da área eletroativa do elétrodo modificado com  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  na solução eletrólito de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , comparativamente ao elétrodo não modificado (GCE) e o oposto acontece na solução eletrólito de  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/4+}$ , verificando-se uma diminuição da área eletroativa.

O aumento da área poderá deve-se à superfície do elétrodo que pode ter partículas mais expostas, e possivelmente porosidade ou rugosidade adicionais, levando a uma maior área disponível para a reação dos elétrodos. Deste modo, a transferência eletrónica é favorecida, afetando positivamente a área eletroativa.

Os elétrodos modificados com  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_MQ}$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_US}$  apresentam comportamentos opostos entre os elétrodos com  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$ .

C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US. Existe uma maior área eletroativa nos compostos com GFx na sonda negativa e menor na sonda positiva em contraste com os compostos que contêm SWCNT. O facto dos resultados da modificação do eléctrodo com SWCNT serem parecidos com a dos eléctrodos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US, sugere que este traz uma maior influência na transferência eletrónica em detrimento do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> quando juntos.

A modificação do eléctrodo com GFx mostra um aumento da área eletroativa independentemente da sonda eletroquímica. Este comportamento não é surpreendente, porque tal como acontece nos semicondutores, a corrente eléctrica é transportada por transportadores de carga negativos tipo-n ou positivos tipo-p. Isto é muito devido à sua quiralidade, assim, o grafeno revela um efeito de campo eléctrico ambicondutor pronunciado<sup>126-130</sup>.

Por curiosidade e de forma a saber a permeabilidade do material a sondas de diferentes cargas também foi realizado o cálculo da área eletroativa para os compostos com POM, apesar de se esperar um aumento para a sonda positiva e uma diminuição para a sonda negativa devido à carga do POM.

É de referir que os eléctrodos modificados com SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US apresentam um pico redução/oxidação adicional entre 0,6 e 0,7 V na presença da sonda [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+/4+</sup> que poderá dever-se a algo adsorvido nos SWCNTs.

Tab. 4: Áreas eletroativas (*i*<sub>pa</sub>) dos diferentes eléctrodos (limpo e modificados) nas duas soluções eletrólito usadas.

Eléctrodo	Área Eletroativa (cm <sup>2</sup> )	
	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup>	[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+/4+</sup>
GCE	0,0701	0,0676
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,0769	0,0555
GFx	0,220	0,168
SWCNT	0,0522	0,0692
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_MQ	0,0748	0,0661
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /GFx_US	0,0800	0,0646
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_MQ	0,0611	0,0716
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /SWCNT_US	0,0647	0,0791



### 3.3.2 Caracterização Eletroquímica dos Nanomateriais Híbridos

Todos os elétrodo modificados com os nanomateriais  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  foram caracterizados eletroquimicamente numa solução tampão  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 2,5 à temperatura ambiente, entre os potenciais de 0,80 a -0,4 V e de 1,4 a -0,4 V a várias velocidades de varrimento.

A tabela 5 resume os dados voltamétricos obtidos para todos os elétrodo testados, onde  $E_{pc}$  representa o potencial do pico catódico e  $E_{pa}$  o pico anódico.

Nas condições utilizadas, foi possível observar três processos de redução-oxidação para os elétrodo modificados com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  a diferentes velocidades de varrimento ( $0,005$  a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ ), (Fig. 29 a 31).

Os voltamogramas cíclicos do composto  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$  são apresentados na Fig. 29 (a) com a indicação dos pares de pico redução/oxidação. Os valores de potencial mantêm-se praticamente constantes com a variação da velocidade de varrimento estando de acordo com os resultados esperados para esta modificação<sup>87</sup>. Os picos  $\text{Mo}_1$  a  $\text{Mo}_3$  representam os picos catódicos ( $E_{pc\text{Mo}1} = 0,185 \text{ V}$ ,  $E_{pc\text{Mo}2} = 0,048 \text{ V}$ ,  $-0,184 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}3} \leq -0,179 \text{ V}$ ) e os picos  $\text{Mo}_1'$  a  $\text{Mo}_3'$  representam os picos anódicos ( $0,228 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}1'} \leq 0,232 \text{ V}$ ,  $0,090 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}2'} \leq 0,100 \text{ V}$ ,  $-0,132 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}3'} \leq -0,127 \text{ V}$ ).

Os valores de  $|\Delta E_p|$  são maiores do que o esperado ( $0,043 \text{ V} \leq |\Delta E_{p\text{Mo}1}| \leq 0,047 \text{ V}$ ,  $0,042 \text{ V} \leq |\Delta E_{p\text{Mo}2}| \leq 0,057 \text{ V}$ ,  $0,052 \text{ V} \leq |\Delta E_{p\text{Mo}3}| \leq 0,057 \text{ V}$ ), o que sugere restrições cinéticas na presença do polioxometalato na matriz do nanomaterial, o que reduz a facilidade de redução ou oxidação. Tais valores são maiores para velocidades de varrimento mais altas. O valor de  $E_{1/2}$  não apresentou diferenças significativas com a velocidade de varrimento.

A representação gráfica de  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$  mostrou que os picos catódicos ( $i_{pc}$ ) e anódicos ( $i_{pa}$ ) do molibdénio são diretamente proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial com um  $R^2$  associado entre 0,990 e 0,993, como se pode verificar nas Fig. 29 (a)-(c). Através dos declives obtidos para os picos  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$  ( $-0,96 \leq i_{p\text{Mo}1}/v \leq 0,96$ ,  $-0,75 \leq i_{p\text{Mo}2}/v \leq 0,79$  e  $-0,89 \leq i_{p\text{Mo}3}/v \leq 0,90$ ) verifica-se que todos os processos estão confinados à superfície, ou seja, uma vez que as espécies estão adsorvidas na superfície do elétrodo o processo é apenas controlado pela cinética da reação, pode-se eliminar a componente de fluxo de massa<sup>87</sup>. Adicionalmente, a razão  $i_{pa}/i_{pc}$  está perto do valor de 1 para todas as velocidades de varrimento.

À medida que se diminuiu a velocidade de varrimento verifica-se o aparecimento de um novo processo de oxidação-redução próximo do pico  $\text{Mo}_1$ . Este fenómeno poderá ter origem no rearranjo da estrutura do polioxometalato, tal como é sugerido na literatura<sup>131</sup>.

Em consequência, não foram admitidos os valores a velocidades de 0,005 e 0,010  $\text{V s}^{-1}$  para a obtenção gráfica  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$ .

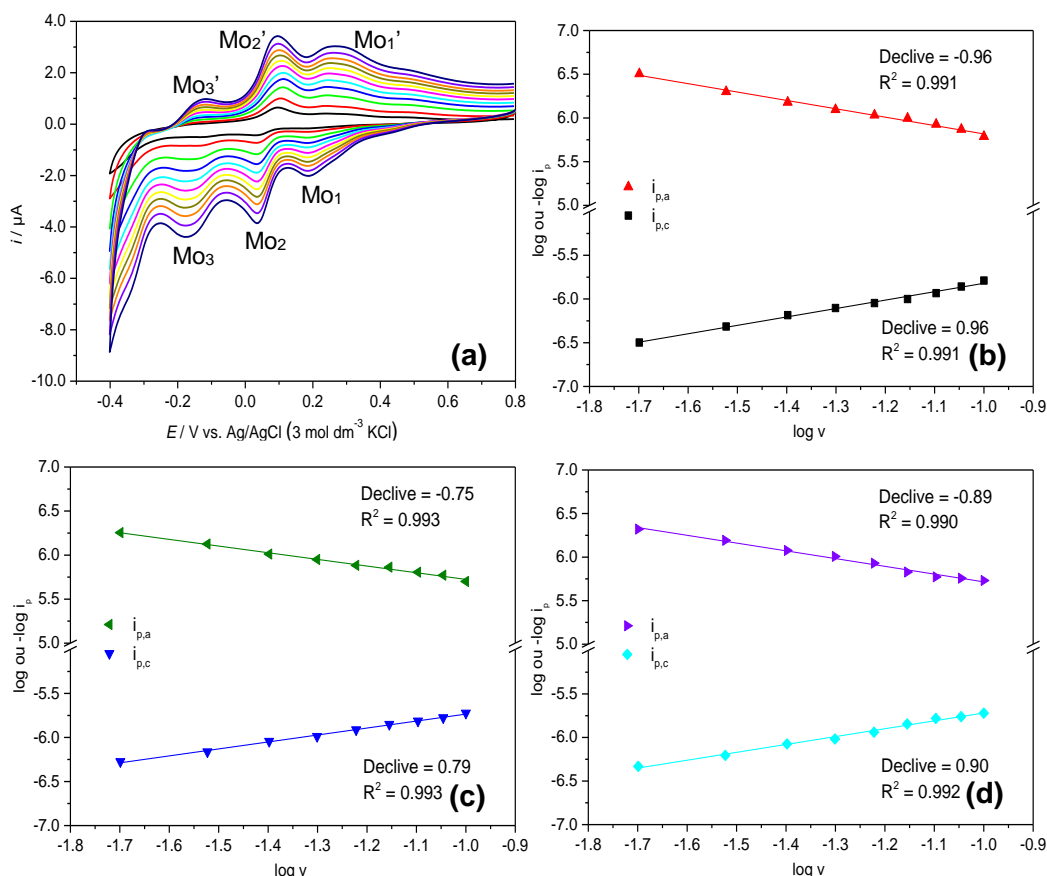


Fig. 29: (a) Voltamogramas cíclicos do eléctrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$  na solução tampão  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 2,5 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$ , (b), (c) e (d) representação linear de  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$  para os pares de picos de oxidação/redução  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$ .

O nanomaterial  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  foi imobilizado no eléctrodo de carbono vítreo da mesma maneira que o exemplo anterior mantendo as mesmas condições para o estudo do seu comportamento eletroquímico.

Os voltamogramas cíclicos do nanomaterial imobilizado são mostrados na Fig. 30 (a) com a indicação dos pares de pico redução/oxidação.

Tal como para o eléctrodo modificado  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$  foi possível observar 3 processos de redução-oxidação:  $0,228 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}_1} \leq 0,261 \text{ V}$ ,  $0,015 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}_2} \leq 0,034 \text{ V}$ ,

$-0,193 \text{ V} \leq E_{\text{pcMo3}} \leq -0,170 \text{ V}$  e  $0,313 \text{ V} \leq E_{\text{pcMo1}'} \leq 0,327 \text{ V}$ ,  $0,095 \text{ V} \leq E_{\text{pcMo2}'} \leq 0,119 \text{ V}$ ,  $-0,081 \text{ V} \leq E_{\text{pcMo3}'} \leq -0,060 \text{ V}$ .

Os valores de potencial do pico anódico aumentam com o acréscimo da velocidade de varrimento e o contrário acontece para os valores de potencial do pico catódico, sendo este um comportamento habitual de sistemas quase-reversíveis<sup>87</sup>.

Todos os picos são mais resolvidos e apresentam maiores intensidades de corrente em comparação ao eletrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ , sugerindo uma cinética de transferência eletrónica mais rápida. Este fenómeno está associado às propriedades eletrónicas excepcionais do grafeno e pode ser explicado pela qualidade deste<sup>126-130, 132</sup>. Assim sendo este deverá possuir uma grande densidade de defeitos em toda a superfície do plano basal, bem como um teor de oxigénio relevante. O que é suportado pelos resultados de XPS indicados na Tab. 1 que mostram que o grafeno utilizado apresenta um teor de oxigénio de 3,3%.

Os resultados obtidos de  $|\Delta E_p|$  são maiores com o aumento da velocidade de varrimento suportando a hipótese de este eletrodo modificado apresentar um comportamento quase-reversível ( $0,057 \text{ V} \leq |\Delta E_{\text{pMo1}}| \leq 0,099 \text{ V}$ ,  $0,065 \text{ V} \leq |\Delta E_{\text{pMo2}}| \leq 0,067 \text{ V}$ ,  $0,052 \text{ V} \leq |\Delta E_{\text{pMo3}}| \leq 0,090 \text{ V}$ ). E como seria de esperar, os valores de  $E_{1/2}$  também aumentaram significativamente com a velocidade de varrimento.

Os picos catódicos e anódicos do molibdénio são diretamente proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial com um  $R^2$  associado entre 0,992 e 0,997 (Fig. 30 (a)-(c)). Os declives obtidos para os picos  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$  foram:  $-1,20 \leq i_{\text{pMo1}}/v \leq 1,21$ ,  $-1,08 \leq i_{\text{pMo2}}/v \leq 1,09$  e  $-1,33 \leq i_{\text{pMo3}}/v \leq 1,31$ . Tal como anteriormente estes valores sugerem que todos os processos estão confinados à superfície. Adicionalmente, obtiveram-se valores de  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$  perto de 1.

A valores de velocidade de varrimento menores foi novamente observado o aparecimento de um novo processo de oxidação-redução adjacente ao pico  $\text{Mo}_2$ , tal como acontece para o eletrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Como efeito, não foram admitidos os valores a velocidades de 0,005 e 0,010  $\text{V s}^{-1}$  para a obtenção gráfica  $\log i_{\text{pc}}$  e  $i_{\text{pa}}$  vs.  $\log v$ .

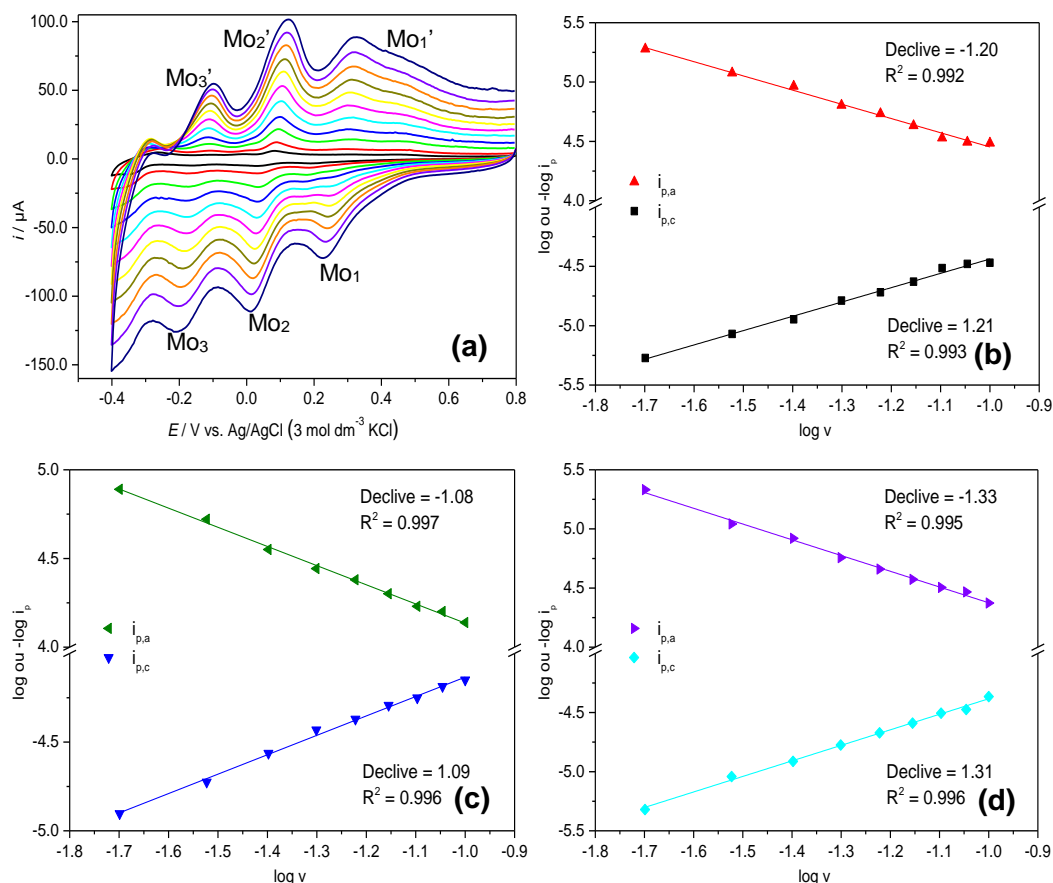


Fig. 30: (a) Voltamogramas cíclicos do elétrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  na solução tampão  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 2,5 para diferentes velocidades de varrimento entre  $0,005$  a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ , (b), (c) e (d) representação linear de  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$  para os pares de picos de oxidação/redução  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$ .

A Fig. 31 (a) apresenta os voltamogramas cíclicos para o elétrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ .

Voltou-se a detetar três processos de redução/oxidação a diferentes velocidades de varrimento ( $0,005$  a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ ):  $0,195 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}1} \leq 0,242 \text{ V}$ ,  $0,005 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}2} \leq 0,054 \text{ V}$ ,  $-0,170 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}3} \leq -0,226 \text{ V}$  e  $0,280 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}1'} \leq 0,341 \text{ V}$ ,  $0,100 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}2'} \leq 0,157 \text{ V}$ ,  $-0,094 \text{ V} \leq E_{pc\text{Mo}3'} \leq -0,122 \text{ V}$ .

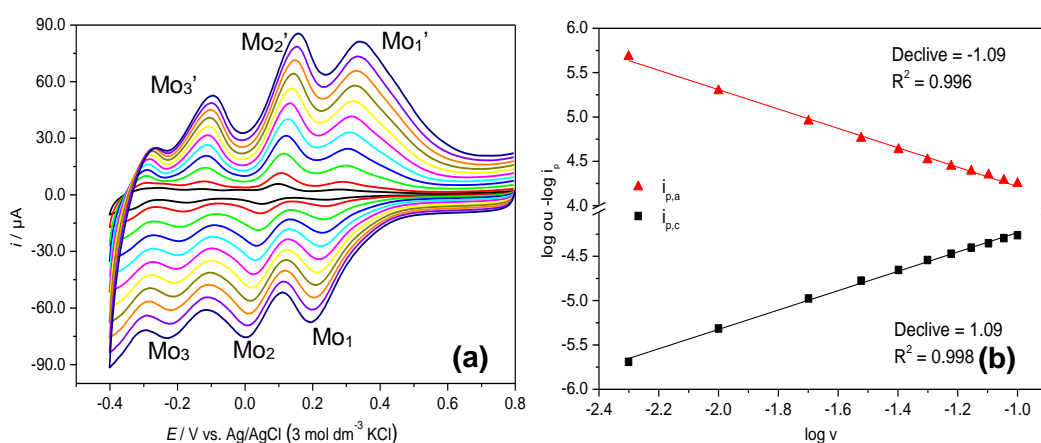
A par do elétrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , também este apresenta um aumento dos valores de potencial do pico anódico com o aumento da velocidade de varrimento e o oposto para os valores de potencial do pico catódico. Concluindo que este elétrodo apresenta um comportamento característico de sistemas quase-reversíveis.

Também esta modificação apresenta os picos mais resolvidos e com maiores intensidades de corrente em comparação ao elétrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ , sugerindo assim, uma cinética de transferência eletrónica mais rápida tal como

aconteceu com o  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ . Esta cinética mais rápida não é esperada em sistemas com comportamento quase-reversível. No entanto, este fenómeno está associado às propriedades eletrónicas dos nanotubos de carbono. Portanto, e ainda que menor em comparação ao  $\text{POM}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , os nanotubos deverão possuir defeitos em toda a superfície do plano basal, bem como um teor de oxigénio relevante<sup>126-130, 132</sup>. Os resultados de XPS indicados na Tab. 1 que mostram que os nanotubos de carbono utilizado apresentam um teor de oxigénio de 1,6%. E também para este eletrodo modificado os resultados obtidos de  $|\Delta E_p|$  suportam a hipótese de um comportamento quase-reversível ( $0,038 \text{ V} \leq |\Delta E_{p\text{Mo}1}| \leq 0,146 \text{ V}$ ,  $0,047 \text{ V} \leq |\Delta E_{p\text{Mo}2}| \leq 0,152 \text{ V}$ ,  $0,048 \text{ V} \leq |\Delta E_{p\text{Mo}3}| \leq 0,132 \text{ V}$ ). Os valores de  $E_{1/2}$  revelam um aumento com o aumento da velocidade de varrimento.

Ao contrário das duas modificações anteriores, foram admitidos os resultados a todas as velocidades para a obtenção gráfica  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$ . Os picos catódicos e anódicos do molibdénio são diretamente proporcionais com a raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial e apresentam um  $R^2$  associado entre 0,992 e 0,998, (Fig. 31 (a)-(c)). Os declives obtidos para os picos  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$  ( $-1,09 \leq i_{p\text{Mo}1}/v \leq 1,09$ ,  $-0,92 \leq i_{p\text{Mo}2}/v \leq 0,91$  e  $-1,00 \leq i_{p\text{Mo}3}/v \leq 1,00$ ) sugerem que todos os processos estão confinados à superfície. Porém, este é um processo quase-reversível, e a cinética da reação pode contribuir tanto como o fluxo de massa<sup>87, 132</sup>. A razão  $i_{pa}/i_{pc}$  encontra-se perto do valor de 1 para todas as velocidades de varrimento.

Mais uma vez um novo processo de redução-oxidação adjacente ao pico  $\text{Mo}_1$  é revelado com a diminuição da velocidade de varrimento.



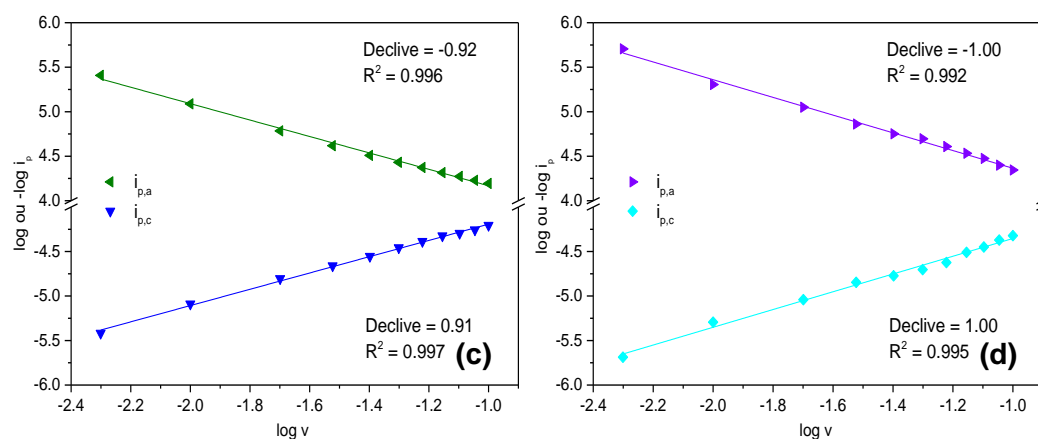


Fig. 31: (a) Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  na solução tampão  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 2,5 para diferentes velocidades de varrimento entre  $0,005$  a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ , (b), (c) e (c) representação linear de  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log v$  para os pares de picos de oxidação/redução  $\text{Mo}_1/\text{Mo}_1'$ ,  $\text{Mo}_2/\text{Mo}_2'$  e  $\text{Mo}_3/\text{Mo}_3'$ .

Tab. 5: Resultados obtidos dos voltamogramas cíclicos dos elétrodos modificados com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  na solução tampão  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$ ) de pH 2,5 a 0,100  $\text{V s}^{-1}$  para três (dos quatro) para os picos de  $\text{Mo}_1$  a  $\text{Mo}_3$ .

Composto	Pico	$E_{pc}$ (V)	$ E_{pc} - E_{pc}/2 $ (V)	$E_{pa}$ (V)	$ E_{pa} - E_{pa}/2 $ (V)	$ \Delta E_p ^{[a]}$ (V)	$E_{1/2}^{[b]}$ (V)	$i_{pa}/i_{pc}$
$\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$	$\text{Mo}_1$	0,185	0,064	0,228	-[c]	0,043	0,207	1,00
	$\text{Mo}_2$	0,048	0,045	0,090	0,049	0,042	0,069	1,06
	$\text{Mo}_3$	-0,184	0,075	-0,132	0,053	0,053	-0,158	0,098
$\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$	$\text{Mo}_1$	0,228	0,081	0,327	-[c]	0,099	0,278	0,090
	$\text{Mo}_2$	0,015	0,080	0,119	0,078	0,104	0,067	1,02
	$\text{Mo}_3$	-0,193	0,081	-0,103	0,061	0,090	-0,148	0,098
$\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$	$\text{Mo}_1$	0,195	0,106	0,341	-[c]	0,143	0,268	1,03
	$\text{Mo}_2$	0,005	0,0278	0,157	0,082	0,152	0,081	1,03
	$\text{Mo}_3$	-0,226	-[c]	-0,094	0,068	0,132	-0,160	0,095

<sup>[a]</sup>  $|\Delta E_p| = |E_{pa} - E_{pc}|$

<sup>[b]</sup>  $E_{1/2} = 0,5(E_{pa} + E_{pc})$

<sup>[c]</sup> Não foi possível obter o valor.

O cálculo do valor do grau de cobertura eletroquímica dos elétrodos modificados foi efetuado a partir dos voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento e usando a seguinte equação:

$$\Gamma = \frac{4i_p RT}{n^2 F^2 \nu A} \quad (2)$$

onde,  $i_p$  é a corrente de pico (A) anódico ou catódico,  $n$  é o número de eletrões transferidos,  $\nu$  é a velocidade de varrimentos ( $V s^{-1}$ ),  $A$  é a área geométrica do elétrodo ( $0,07065 cm^2$ ),  $R$  é a constante de gás ( $8,314 J K^{-1} mol^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura ( $248K$ ) e  $F$  é a constante de Faraday.

Através da representação gráfica  $\log i_{pc}$  e  $i_{pa}$  vs.  $\log \nu$  foi possível obter um valor de  $i_p/\nu$  que permitiu calcular os graus de cobertura da superfície dos nanomateriais. Estes valores foram estimados para todos os picos, no entanto, como os valores são muito semelhantes optou-se por colocar os valores para o pico  $Mo_1$  (Tab. 6). Para os elétrodos modificados com  $PMo_{12}@g-C_3N_4$  e  $PMo_{12}@g-C_3N_4/GFx$  foi admitido um intervalo de  $\nu$  entre  $0,020$  e  $0,100 V s^{-1}$ , e para o elétrodo modificado com  $PMo_{12}@g-C_3N_4/SWCNT$  foi utilizado um intervalo de  $\nu$  entre  $0,005$  e  $0,100 V s^{-1}$ .

Tab. 6: Valores dos graus de coberturas ( $nmol cm^{-2}$ ) para os compostos  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ ,  $PMo_{12}@g-C_3N_4/GFx$  e  $PMo_{12}@g-C_3N_4/SWCNT$ .

Composto	$\Gamma$ ( $nmol cm^{-2}$ )	
	$Mo_1$	$Mo_1'$
$PMo_{12}@g-C_3N_4$	0,010	0,009
$PMo_{12}@g-C_3N_4/GFx$	0,14	0,13
$PMo_{12}@g-C_3N_4/SWCNT$	0,18	0,19

Tal como seria de esperar os graus de cobertura são maiores para os nanomateriais que contêm grafeno e nanotubos de carbono, dado que estes materiais têm uma grande área superficial.



### 3.3.3 Estudo Eletroquímico para a Detecção da Carbamazepina em Solução

O comportamento eletroquímico da carbamazepina (CBZ) (Fig. 1) em solução ( $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ) foi estudado para o eletrodo de carbono vítreo (GCE) limpo e para os diferentes eletrodos modificados, numa solução tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  de pH 6,89 ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) à temperatura ambiente num intervalo de potencial entre 0,3 a 1,4 V, a diferentes velocidades de varrimento ( $0,005$  a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ ).

Tal como para os estudos com as sondas eletroquímicas, a modificação dos eletrodos consistiu na deposição de duas gotas ( $1,5 \mu\text{L} + 1,5 \mu\text{L}$ ) da dispersão do nanomaterial selecionado.

De modo a garantir que não existiam quaisquer picos de oxidação indesejados para além do pico da oxidação da própria carbamazepina, todos os eletrodos foram testados em solução sem a presença da carbamazepina.

De acordo com a literatura o processo eletroquímico da carbamazepina em discussão pode ser relacionado com a oxidação do átomo de azoto no anel central, o que resulta na formação de radicais de catiões<sup>133</sup> (Fig. 32).

O mecanismo de reação provável da oxidação da carbamazepina foi proposto com base no mecanismo de oxidação da imipramina, que tem uma estrutura quase similar e pertence à mesma classe de compostos tricíclicos. Levando em consideração que o voltamograma da imipramina se assemelha bastante ao da carbamazepina, Kalanur e Seetharamappa<sup>19</sup> propõe que os passos de oxidação de ambos os fármacos sejam semelhantes. A formação do produto dímero não foi confirmada, sendo para isso precisos dados espectrais de massa.

Teixeira et al.<sup>133</sup> avança que devido à grande área superficial ativa dos nanomateriais de carbono e à complexidade do processo de oxidação, os dois passos que conduzem à perda de eletrões (Fig. 32) ocorrem simultaneamente e não podem ser distinguidos no voltamograma. Os ciclos voltamétricos consecutivos levam a que os sinais eletroquímicos da carbamazepina no eletrodo tornem-se conseqüentemente mais fracos, sugerindo que a superfície do eletrodo é bloqueada pela adsorção dos produtos da reação da carbamazepina, o que reduz os locais de reação na superfície dos eletrodos. Como é sabido, esse é um fator que pode comprometer a determinação voltamétrica de analitos numa análise de rotina.

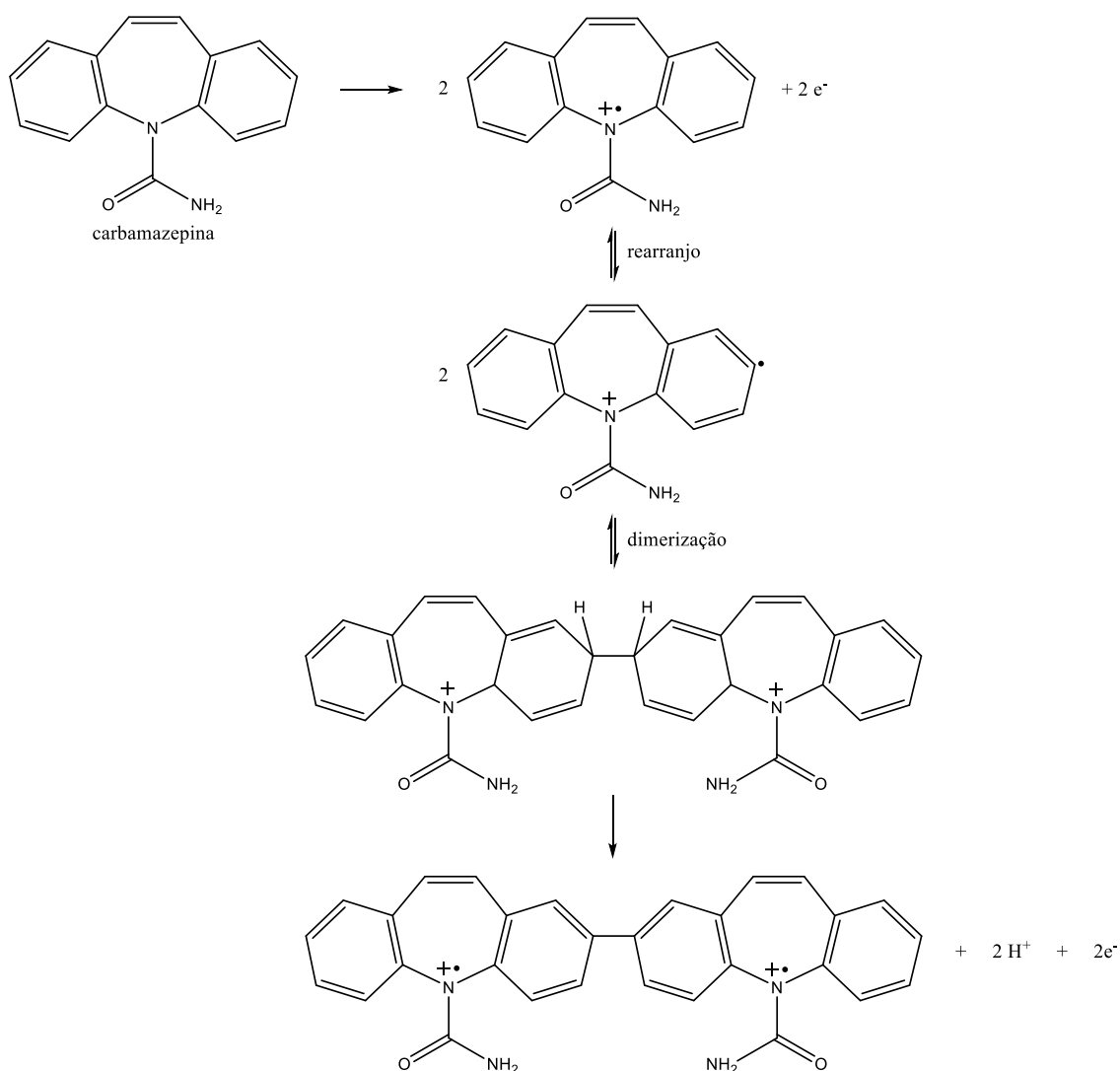


Fig. 32: Mecanismo de reação provável para a eletro-oxidação da carbamazepina (adaptado da Ref. <sup>19</sup>).

### 3.3.3.1 Eléttrodo de Carbono Vítreo Não Modificado

O comportamento eletroquímico da carbamazepina no eléctrodo de carbono vítreo não modificado foi estudado num tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  de pH 6,89 ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) usando a CV e a SWV.

Nas Fig. 33 (a) e (b) estão representados os voltamogramas cíclicos para o eléctrodo de carbono vítreo limpo e a sua respetiva representação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$ .

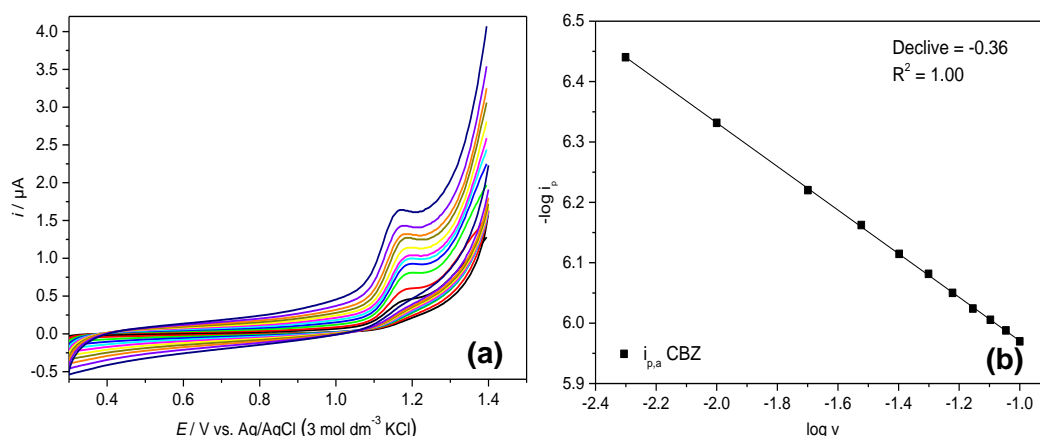


Fig. 33: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo sem modificação (a) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  e a respetiva representação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  (b).

É observado o pico irreversível de oxidação da carbamazepina a potenciais positivos. A intensidade deste diminui com a diminuição da velocidade de varrimento, e ao mesmo tempo é verificado um deslocamento para potenciais mais positivos ( $1,173 \text{ V} \leq E_{pa} \leq 1,197 \text{ V}$ ).

Teixeira *et al.*<sup>133</sup> relata um resultado muito similar ao eletrodo de carbono vítreo sem modificação, embora usando uma concentração de carbamazepina menor.

A intensidade de corrente do pico anódico é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento (Fig. 33 (b)), sendo possível constatar-se através do declive obtido ( $i_p/v = -0,36$ ) que o processo é controlado por difusão<sup>87</sup>.

A Fig. 34 mostra a comparação entre dois voltamogramas cíclicos a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo limpo numa solução sem CBZ e com CBZ ( $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ). O voltamograma a vermelho foi obtido numa solução que não contém carbamazepina, portanto, não é detetado qualquer pico anódico. Ao invés do voltamograma a preto. Neste último foi observado o pico da eletro-oxidação da carbamazepina.

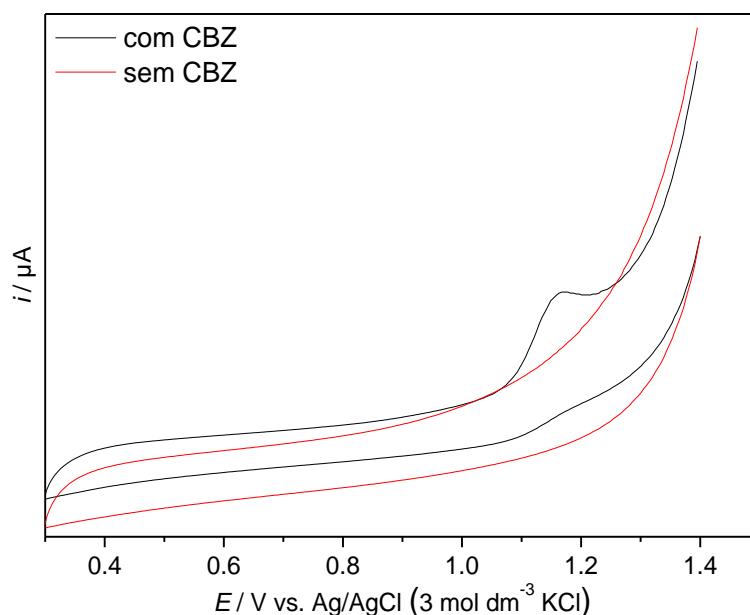


Fig. 34: Comparação entre os dois voltamogramas cíclicos a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo não modificado em soluções contendo carbamazepina (linha preta) e não contendo carbamazepina (linha vermelha).

Foi também realizado o estudo em solução para a deteção da carbamazepina usando a técnica voltamétrica de onda quadrada (SWV) nas condições acima referidas, num intervalo de potencial de 0,3 e 1,4 V (Fig. 35 (a)) e a respetiva representação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  (Fig. 35 (b)).

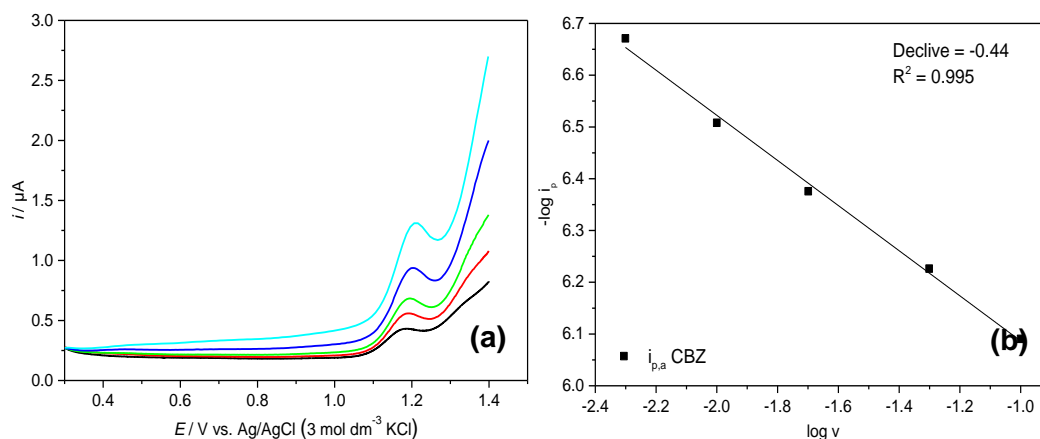


Fig. 35: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo limpo (a) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina numa solução tampão de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento de potencial entre  $0,005$  e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  e a respetiva representação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  (b).

Em voltametria de onda quadrada o pico de oxidação da carbamazepina (Fig. 35 (a)) tem um deslocamento para potenciais mais baixos com a diminuição da velocidade de varrimento, este comportamento é o oposto do que foi observado em voltametria

cíclica. O intervalo de potencial utilizado foi de:  $1,187 \text{ V} \leq E_{pa} \leq 1,206 \text{ V}$ . Estes resultados seguem a mesma tendência que Teixeira et al.<sup>133</sup> apresenta no seu artigo para o eletrodo de carbono vítreo não modificado.

Na (Fig. 35 (b)), o pico anódico é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento sendo possível constatar-se através do declive obtido ( $i_p/v = -0,44$ ) que o processo é controlado por difusão<sup>87</sup>.

Com a Fig. 36 pode-se reafirmar que o pico anódico é de facto, o pico referente à oxidação da carbamazepina. Uma vez que, através da comparação entre os dois voltamogramas cíclicos a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ , a única diferença é a presença de carbamazepina (linha vermelha) e a não presença de carbamazepina (linha preta) nas soluções em que foram realizados os voltamogramas.

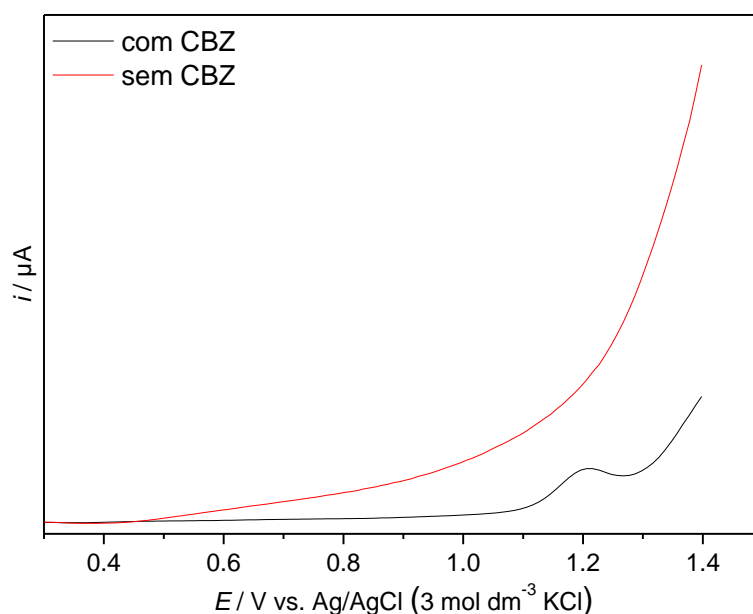


Fig. 36: Comparação entre os dois voltamogramas de onda quadrada a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo não modificado em soluções contendo carbamazepina (linha preta) e não contendo carbamazepina (linha vermelha).

No eletrodo não modificado a carbamazepina mostrou um comportamento irreversível com um pico de oxidação largo e com boa resolução, em torno de  $1,173 \text{ V} \leq E_{pa} \leq 1,197 \text{ V}$  para a voltametria cíclica e  $1,187 \text{ V} \leq E_{pa} \leq 1,206 \text{ V}$  para a voltametria de onda quadrada.

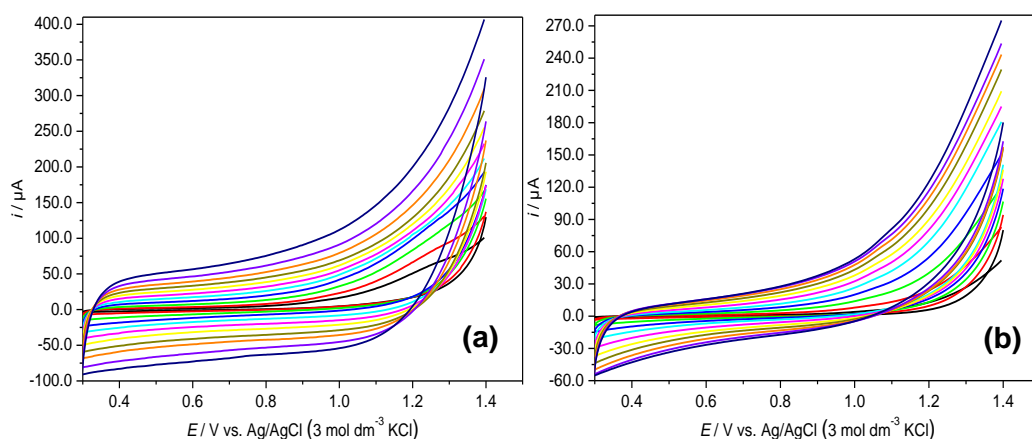
Nenhum outro pico de oxidação da carbamazepina foi observado, em contraste com os resultados relatados anteriormente por Kalanur e Seetharamappa<sup>19</sup>, onde este facto foi confirmado com outras medições até concentrações de  $15,0 \times 10^{-6} \text{ M}$  de carbamazepina. Acima desta concentração, o segundo pico de oxidação, conforme relatado por esses autores, começa a ser distinguido<sup>19, 134</sup>.

Todavia nestes estudos foi usado uma concentração de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina, não se confirmando as afirmações de Kalanur e Seetharamappa<sup>19</sup>.

### 3.3.3.2 Eléctrodo de Carbono Vítreo Modificado com Nanomateriais de Carbono

A determinação da CBZ com os eléctrodos modificados com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, GFx, SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US foi estudado num tampão Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> de pH 6,89 ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) usando CV e SWV.

Os voltamogramas cíclicos para os eléctrodos modificados g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, GFx, SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US estão representados na Fig. 38. Não é apresentada a representação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  para o GFx, SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US, porque não foi possível avaliar as intensidades de corrente do pico anódico que se mostra muito subtil nestes eléctrodos modificados.



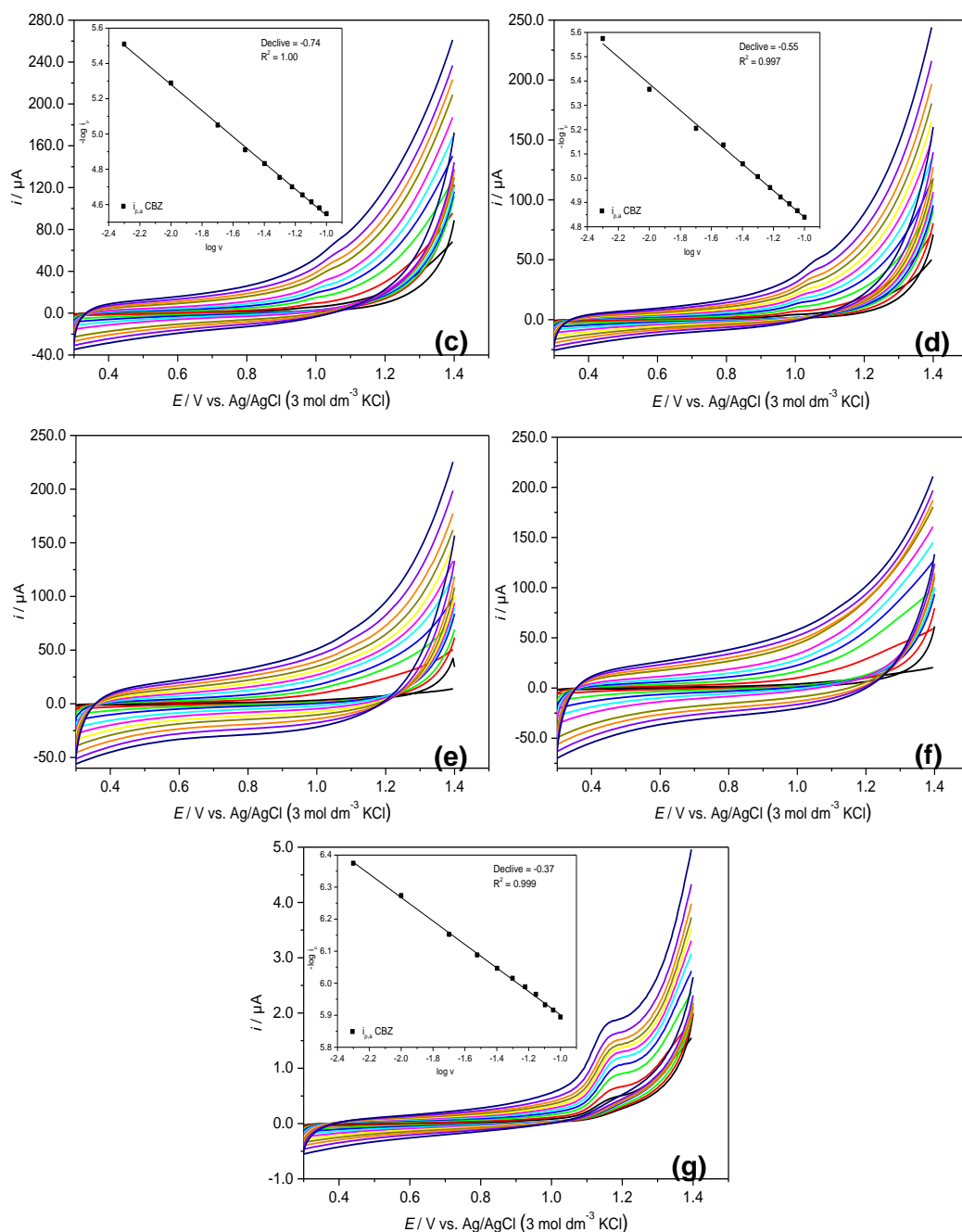


Fig. 37: Voltamogramas cíclicos do elétrodo modificado com (a) GFx, (b) SWCNT, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, (d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, (e) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, (f) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US e (g) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 e 0,100 V s<sup>-1</sup>.

Com exceção do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o pico anódico irreversível da carbamazepina é de difícil visualização sendo mais perceptível a velocidades de varrimento baixas.

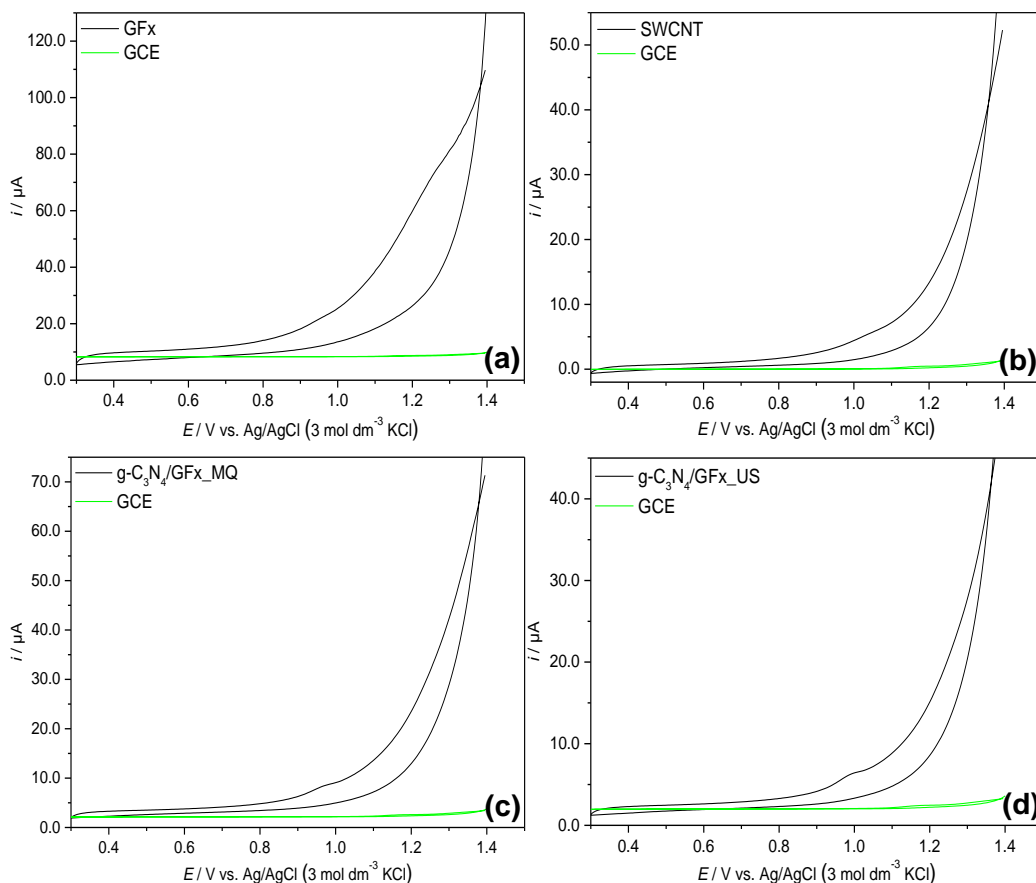
Martin Pumera et al.<sup>135</sup> consegue obter resultados melhores para o SWCNT, porém este usa uma concentração de carbamazepina superior, o que poderá explicar tal diferença.

Para os elétrodos em que foi possível apurar valores de  $i_{pa}$ , obteve-se uma relação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  com o pico anódico a ser proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento (Fig. 37 (c), (d) e (g)), sendo possível constatar-se através dos declives obtidos ( $i_p/v = -0,74$ ,  $-0,55$  e  $-0,37$  para os elétrodos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US, respetivamente) que se tratam de processos controlados por difusão<sup>87</sup>.

A Fig. 38 mostra a comparação dos voltamogramas cíclicos a 0,005 V s<sup>-1</sup> entre o elétrodo de carbono vítreo não modificado (linha a verde) e o elétrodo modificado com os nanomateriais de carbono acima mencionados na presença da carbamazepina (linha preta).

O pico anódico é claramente identificado, menos nos elétrodos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US. Mas, é possível visualizar um claro aumento de intensidade de corrente. Levando a crer que a oxidação está a acontecer.

Foi calculado um melhoramento de intensidade de corrente em relação ao elétrodo não modificado, à velocidade de 0,005 V s<sup>-1</sup> para os elétrodos g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US. Tendo sido obtido um aumento de 16%, 753% e 633% respetivamente.





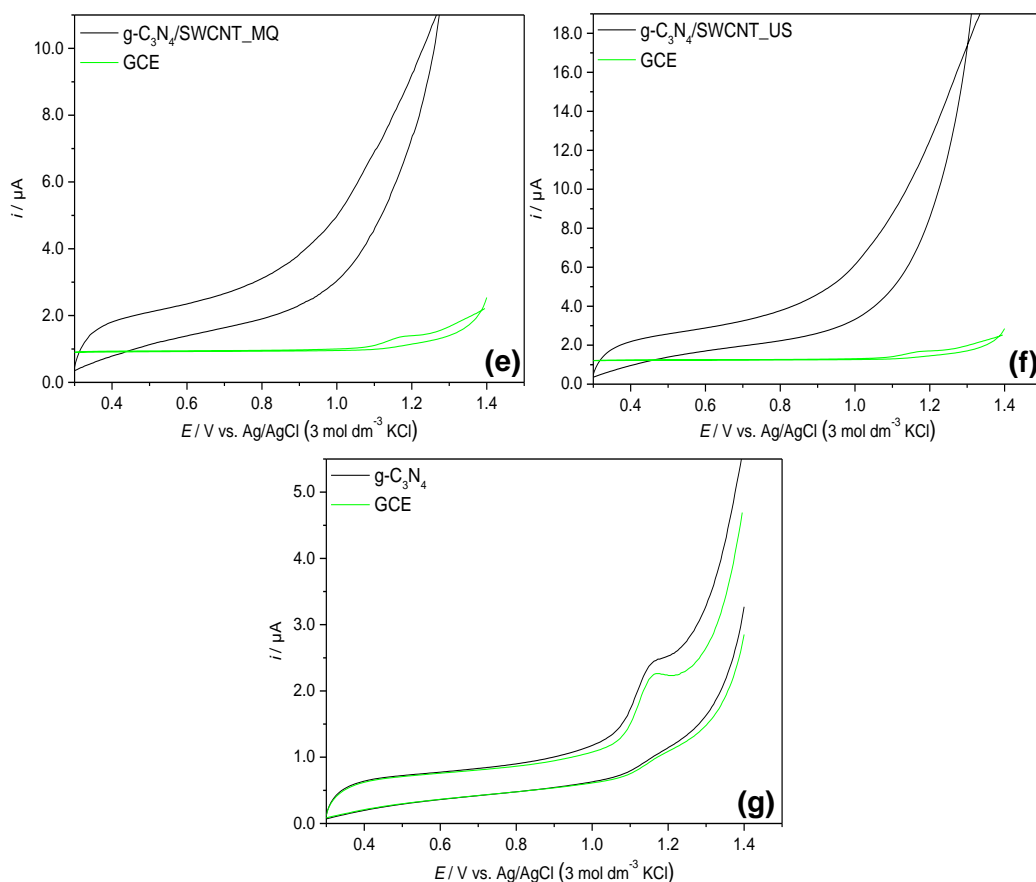
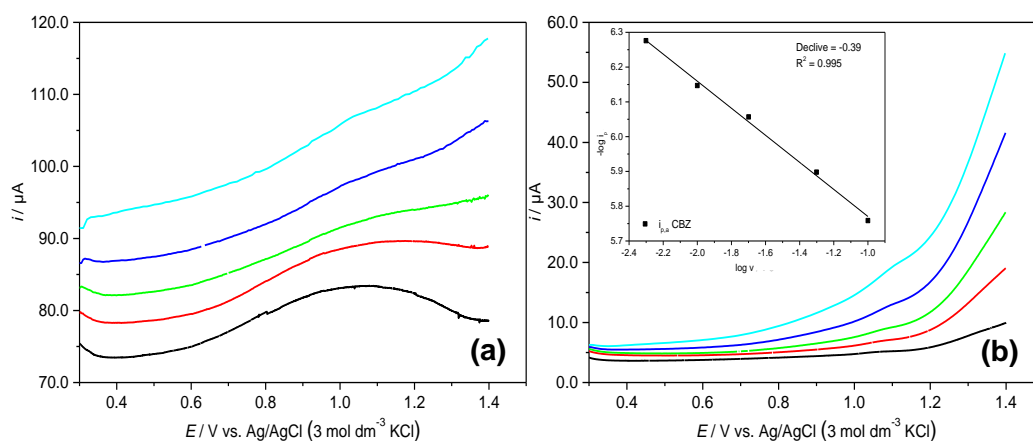


Fig. 38: Comparação dos voltamogramas cíclicos a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo não modificado (linha verde) e os eletrodos modificados com os nanomateriais (a) GFx, (b) SWCNT, (c)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_MQ}$ , (d)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_US}$ , (e)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$ , (f)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$  e (g)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (linha preta) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89.

A voltametria de onda quadrada foi utilizada nas condições acima referidas, num intervalo de potencial de 0,3 e 1,4 V. Os voltamogramas a várias velocidades, bem como as respetivas representações lineares  $-\log i_{\text{pa}}$  vs.  $\log v$  estão representados na Fig. 39 com exceção para o GFx. No qual não foi possível obter valores aceitáveis de  $i_{\text{pa}}$ .



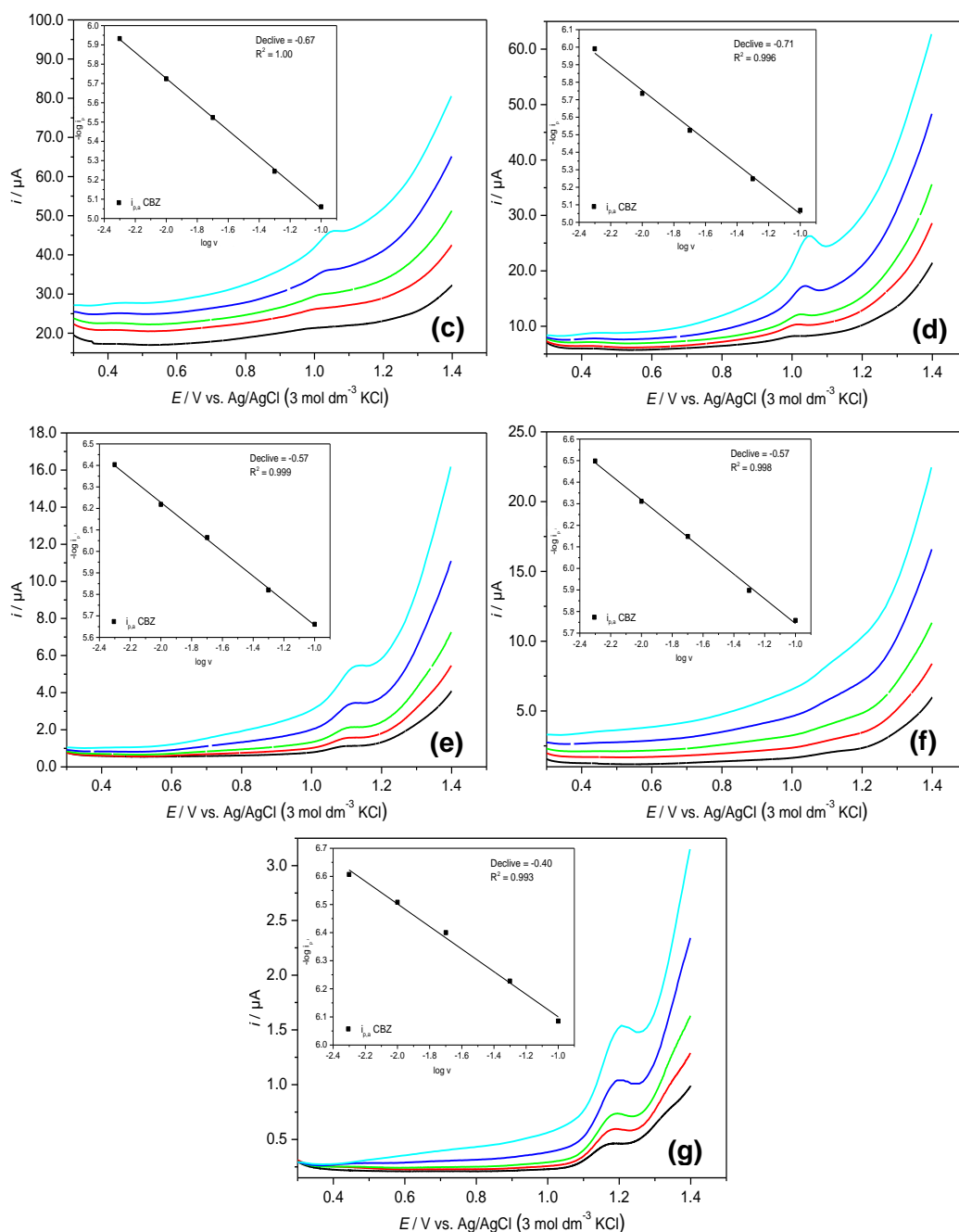


Fig. 39: Voltamogramas de onda quadrada do elétrodo modificado com (a) GFx, (b) SWCNT, (c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFX\_MQ, (d) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFX\_US, (e) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, (f) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US e (g) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 e 0,100 V s<sup>-1</sup>.

É verificado um deslocamento para potenciais mais baixos como a diminuição da velocidade de varrimento. Os intervalos de potencial obtidos para os elétrodos SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFX\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFX\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são respetivamente:  $1,069 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,136 \text{ V}$ ,  $1,188 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,206 \text{ V}$ ,  $0,972 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,055 \text{ V}$ ,  $1,001 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,045 \text{ V}$ ,  $1,112 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,126 \text{ V}$ ,  $1,107 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,206$

V e  $1,069 \text{ V} \leq E_{pa} \leq 1,288 \text{ V}$ .

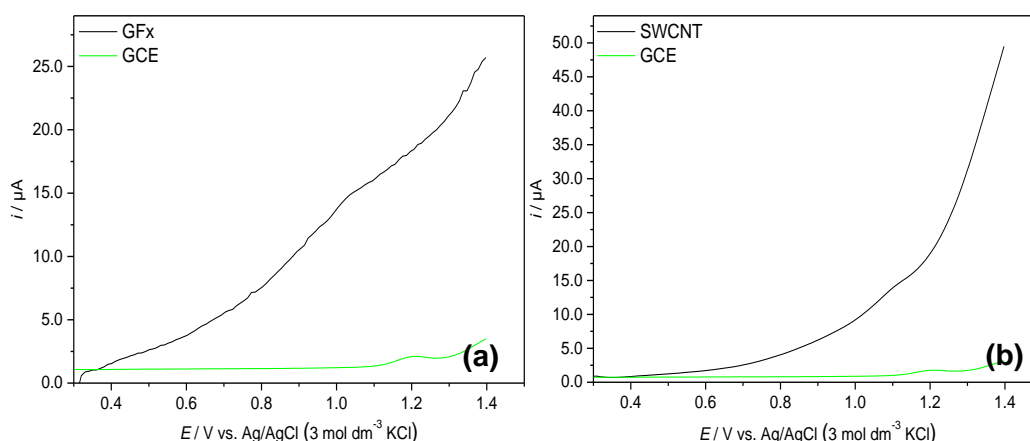
Obteve-se uma relação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  para os elétrodos modificados com exceção do elétrodo com GFx, uma vez que não foi possível retirar os valores de  $i_{pa}$ .

Para os elétrodos em que foi possível apurar valores de  $i_{pa}$ , obteve-se uma relação de proporcionalidade entre o pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varrimento (Fig. 39). Através desta relação foi possível calcular os seus declives: ( $i_p/v = -0,39, -0,67, -0,71, -0,57, -0,57$  e  $-0,40$  para os elétrodos SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respetivamente).

A Fig. 40 mostra a comparação dos voltamogramas de onda quadrada a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  entre o elétrodo de carbono vítreo não modificado (linha a verde) e o elétrodo modificado com os nanomateriais de carbono acima mencionados na presença da carbamazepina (linha preta).

Ao contrário dos voltamogramas cíclicos, os picos anódicos são todos perfeitamente visíveis. E como esperado, é possível ver um aumento de intensidade de corrente para todos os elétrodos.

Também para a voltametria de onda quadrada foi calculado em percentagem o aumento de intensidade de corrente em relação ao elétrodo não modificado, mas à velocidade de  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ , para todos os elétrodos com exceção do GFx pelas mesmas razões já apresentadas atrás. Assim sendo, foi calculado um aumento de 115%, 972%, 952%, 169%, 114% e 1,2% para os elétrodos SWCNT, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx\_US, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_MQ, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT\_US e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respetivamente.



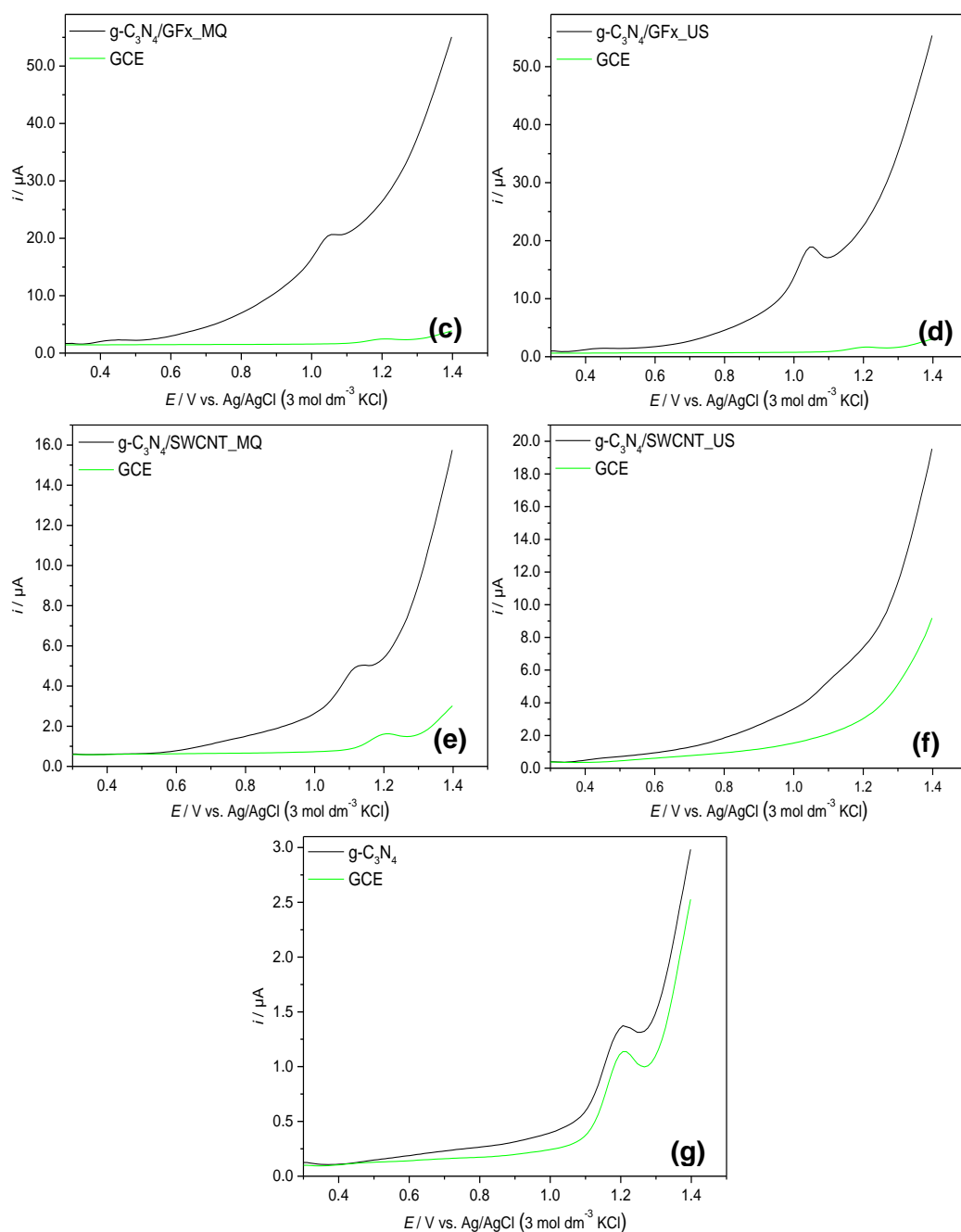


Fig. 40: Comparação dos voltamogramas de onda quadrada a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo não modificado (linha verde) e os eletrodos modificados com os nanomateriais (a) GFx, (b) SWCNT, (c)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_MQ}$ , (d)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx\_US}$ , (e)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_MQ}$ , (f)  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT\_US}$  e (g)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (linha preta) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89.

Com estes resultados, quer de voltametria cíclica quer de voltametria de onda quadrada, pode-se inferir que em todos os eletrodos modificados com os nanomateriais de carbono existe um melhoramento das propriedades eletroquímicas no processo da oxidação da carbamazepina. Em contrapartida, os eletrodos modificados com estes nanomateriais parecem piorar a resolução do pico da oxidação da carbamazepina.

### 3.3.3.3 Eléctrodo de Carbono Vítreo Modificado com Nanomateriais Híbridos

A determinação da CBZ com os eléctrodos modificados com  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  foi estudado num tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  de pH 6,89 ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) usando CV e SWV.

Estão representados os voltamogramas cíclicos para os eléctrodos modificados ( $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  na Fig. 41.

Não é apresentada a representação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  para o  $\text{PMo}_{12}\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , porque não foi possível avaliar as intensidades de corrente do pico anódico que se mostra muito subtil neste eléctrodo.

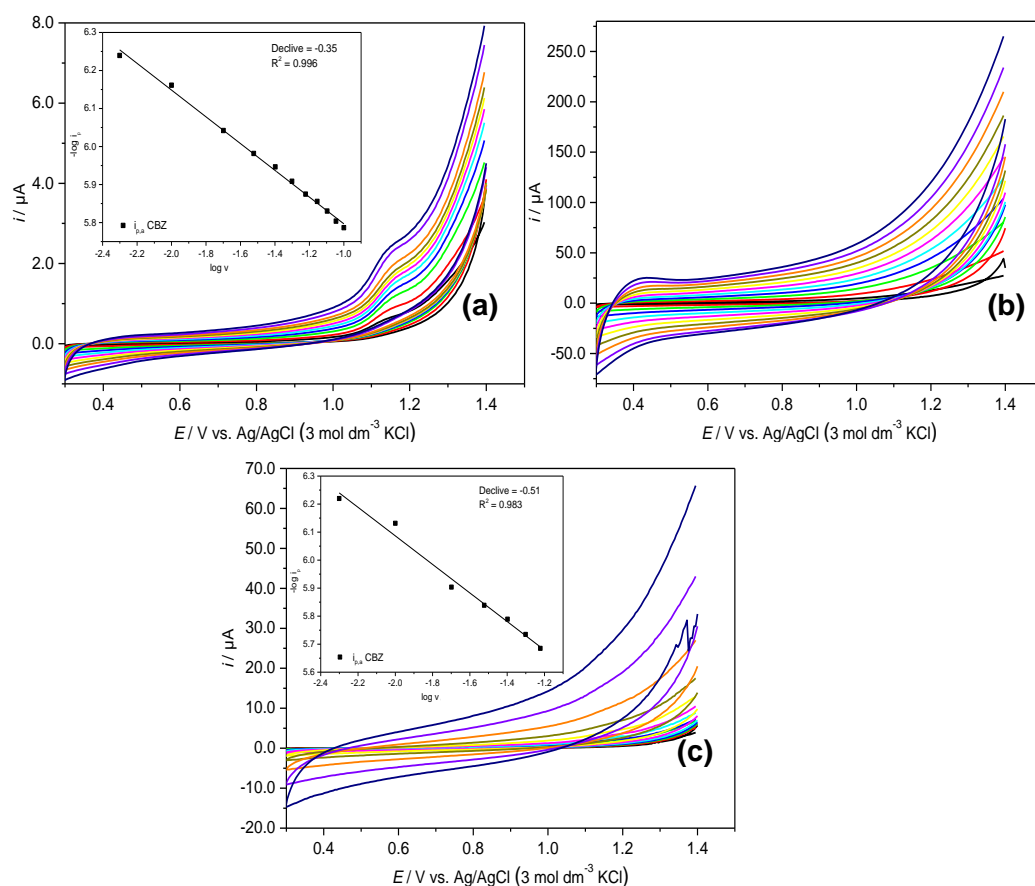


Fig. 41: Voltamogramas cíclicos do eléctrodo modificado com (a)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6.89 para diferentes velocidades de varrimento entre  $0,005$  e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ .

Com exceção do  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$ , os picos anódicos irreversíveis para da

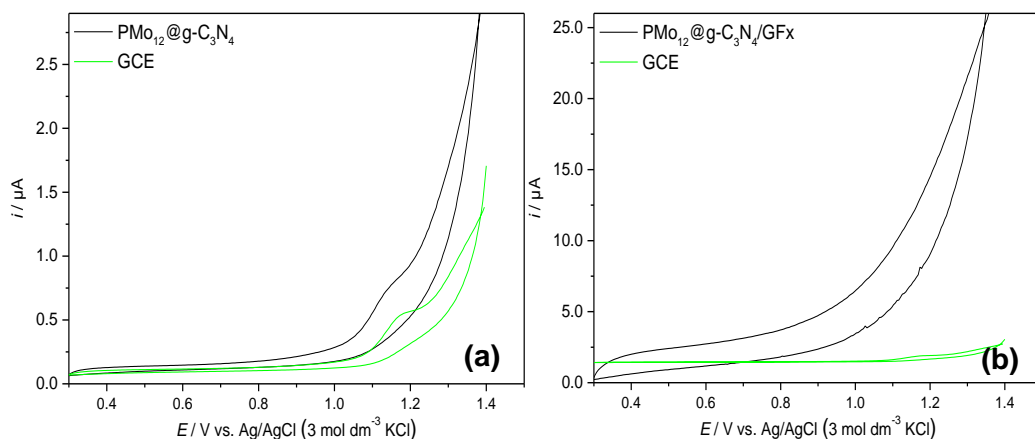
oxidação carbamazepina são de difícil visualização sendo mais perceptíveis a velocidades de varrimento baixas.

Só foi possível apurar valores de  $i_{pa}$  para o  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$  e para  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ . A partir da relação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$ , comprova-se que os picos anódicos apresentam um comportamento proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento (Fig. 41 (a) e (c)). É possível inferir através dos declives obtidos ( $i_p/v = -0,35$  e  $-0,51$  que os elétrodos  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ , respetivamente) apresentam processos controlados por difusão<sup>87</sup>. A relação linear  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  do  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  é calculada entre 0,005 e 0,060  $\text{V s}^{-1}$ .

A Fig. 42 mostra a comparação dos voltamogramas cíclicos a 0,005  $\text{V s}^{-1}$  entre o elétrodo de carbono vítreo não modificado (linha a verde) e o elétrodo modificado com os nanomateriais de carbono acima mencionados na presença da CBZ (linha preta).

O pico anódico é claramente distinguindo, menos no elétrodo  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ . Mas, é possível detetar um claro aumento de intensidade de corrente. Levando a crer que a oxidação está a acontecer.

Foi calculado um melhoramento de intensidade de corrente em relação ao elétrodo não modificado, à velocidade de 0,005  $\text{V s}^{-1}$  para os elétrodos  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{PMo}_{12}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ . Tendo sido obtido um aumento de 59% e 66%, respetivamente.



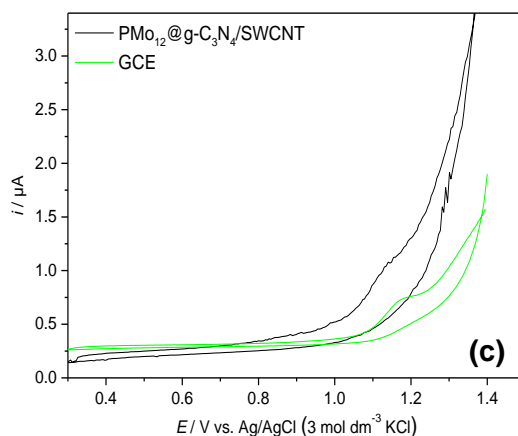
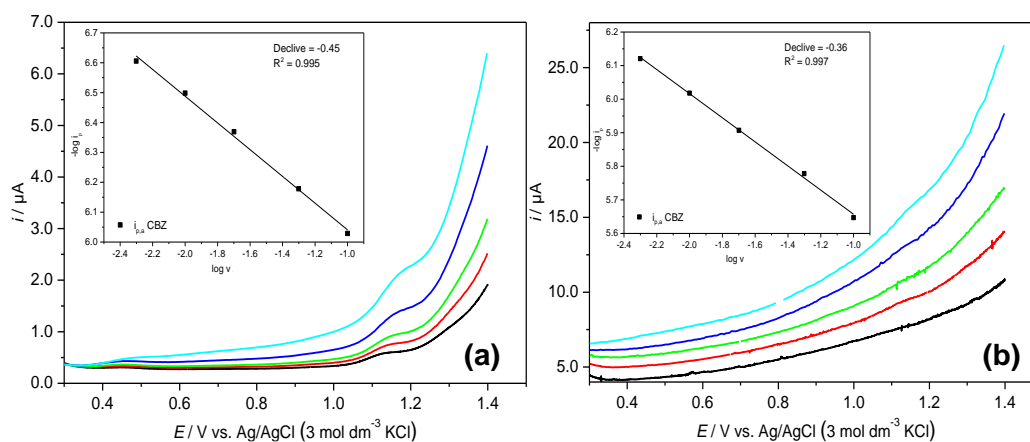


Fig. 42: Comparação dos voltamogramas cíclicos a  $0,005 \text{ V s}^{-1}$  do eletrodo de carbono vítreo não modificado e os eletrodos modificados com os nanomateriais híbridos (a)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  linha preta) numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89.

A voltametria de onda quadrada foi utilizada nas mesmas condições referidas na secção anterior, num intervalo de potencial de 0,3 e 1,4 V. Os voltamogramas a várias velocidades, bem como as respetivas representações lineares  $-\log i_{pa}$  vs.  $\log v$  estão representados na Fig. 43 para os três eletrodos ( $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ ).



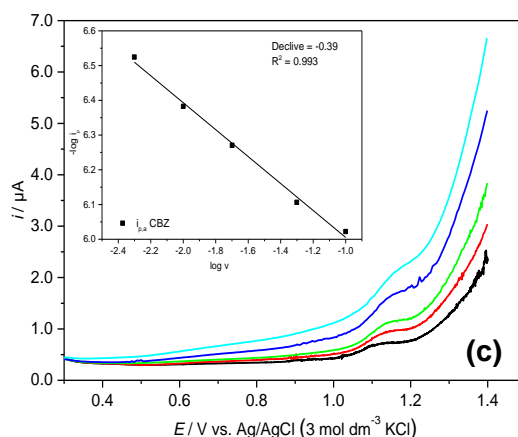


Fig. 43: Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo modificado com (a)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ , (b)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$ , (c)  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  numa solução de  $20 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de carbamazepina com o tampão  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) de pH 6,89 para diferentes velocidades de varrimento entre 0,005 e  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ .

É verificado um deslocamento para potenciais mais baixos com a diminuição da velocidade de varrimento. Os intervalos de potencial obtidos para os eletrodos  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$  são respetivamente:  $1,140 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,166 \text{ V}$ ,  $1,127 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,136 \text{ V}$  e  $1,102 \text{ V} \leq E_{\text{pa}} \leq 1,066 \text{ V}$ .

Obeve-se uma relação linear  $-\log i_{\text{pa}}$  vs.  $\log v$  para os eletrodos modificados com os nanomateriais híbridos.

Foi possível apurar valores de  $i_{\text{pa}}$ , mostrando uma relação de proporcionalidade entre o pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varrimento (Fig. 43). Através desta relação foram calculados os seus declives: ( $i_{\text{p}}/v = -0,45$ ,  $-0,36$  e  $-0,39$  para os eletrodos  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ , respetivamente).

A Fig. 44 mostra a comparação dos voltamogramas de onda quadrada a  $0,100 \text{ V s}^{-1}$  entre o eletrodo de carbono vítreo não modificado (linha a verde) e o eletrodo modificado com os nanomateriais híbridos acima mencionados na presença da CBZ (linha preta).

Os picos anódicos em voltametria de onda quadrada são mais facilmente visíveis. E como esperado, é possível ver um aumento de intensidade de corrente para todos os eletrodos.

Também para a voltametria de onda quadrada foi calculado um melhoramento de intensidade de corrente em relação ao eletrodo não modificado, mas à velocidade de  $0,100 \text{ V s}^{-1}$ . Assim sendo, foi obtido um aumento de 15% e 17% para os eletrodos  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SWCNT}$ , respetivamente. Para o eletrodo modificado com  $\text{PMo}_{12}@\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{GFx}$  não foi possível fazer esse cálculo.



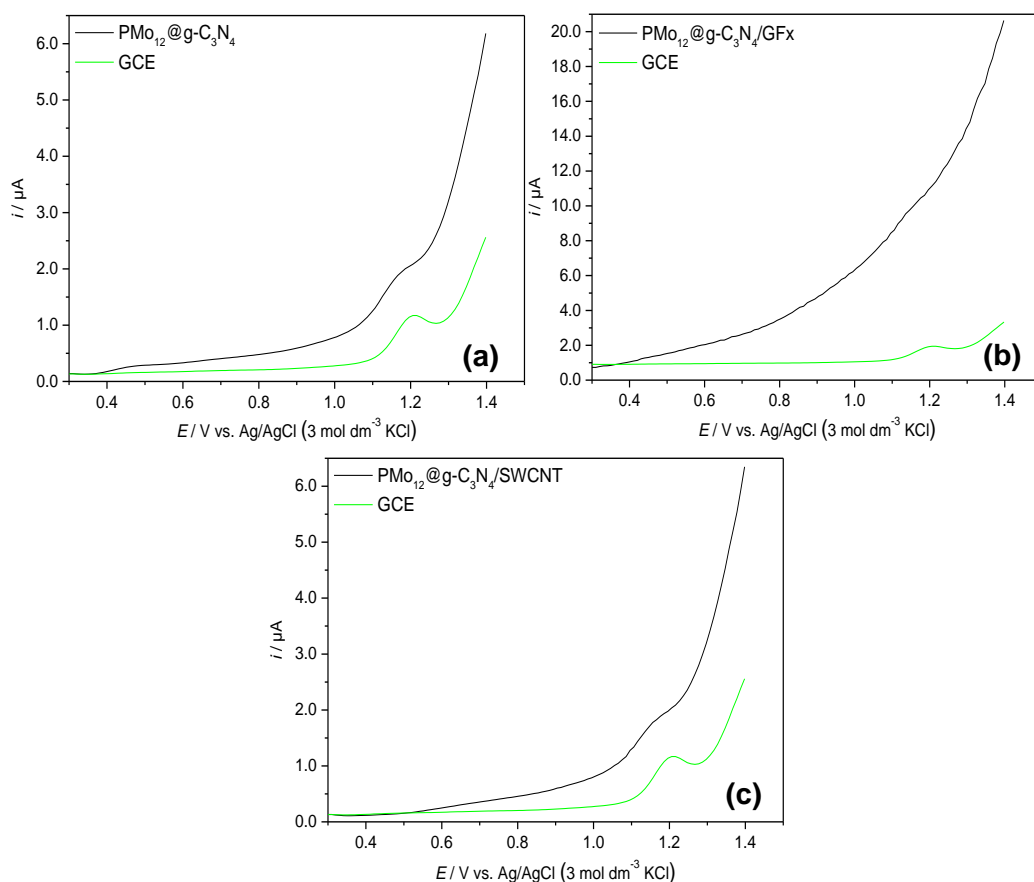


Fig. 44: Comparação dos voltamogramas de onda quadrada a 0,100 V s<sup>-1</sup> do eletrodo de carbono vítreo não modificado e os eletrodos modificados com os nanomateriais híbridos (a) PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (b) PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GFx, (c) PMo<sub>12</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SWCNT (linha preta) numa solução de 20 x 10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup> de carbamazepina com o tampão Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) de pH 6,89.

Os eletrodos com nanomateriais híbridos não apresentam um resultado tão bom como apresentam os nanomateriais de carbono sem o polioxometalato. Todavia, existe um melhoramento em relação ao eletrodo modificado.

Todos os nanomateriais foram caracterizados anteriormente e não contêm impurezas metálicas, ver as secções da caracterização para mais detalhes. Na secção para o cálculo das áreas eletroquímicas dos eletrodos modificados foi detetado uma atividade eletroquímica reversível nos nanomateriais que contêm SWCNT. No entanto, conclui-se que o mais provável era tratar-se de uma impureza adsorvida ao material aquando desses testes. Isto porque, os resultados XPS e FTIR não mostram qualquer impureza metálica presente. Todavia, há que contar com as impurezas nanográficas presentes na rede estrutural de todos eles. Assim como, com a presença de oxigénio e azoto.

São as impurezas metálicas que Pumera et al.<sup>135</sup> afirma como sendo

responsáveis pela melhoria das propriedades eletrocatalíticas do eletrodo modificado para a oxidação da carbamazepina, no entanto, Teixeira et al.<sup>133</sup> defende que são as propriedades superficiais e estruturais as encarregues por esse melhoramento.

## Capítulo 4

---

## Conclusões



## 4. Conclusões

Todos os nanomateriais preparados foram caracterizados por FTIR e XPS, provando uma imobilização bem sucedida e que a integridade estrutural inicial de todos os nanomateriais foi conservada. Os espectros FTIR mostram as bandas características dos nanomateriais de carbono e do polioxometalato, enquanto que a análise por XPS mostra a existência dos diferentes elementos previstos para estes nanomateriais.

O comportamento eletroquímico dos nanomateriais foi estudado, após a sua imobilização à superfície do eletrodo, numa sonda eletroquímica negativa,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , e positiva,  $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ , permitindo calcular a área eletroativa. Comparativamente ao eletrodo não modificado verifica-se um aumento da área eletroativa do eletrodo modificado com g- $C_3N_4$  na sonda negativa, e uma diminuição na sonda positiva. Verificou-se uma maior área eletroativa nos eletrodos g- $C_3N_4$ /GFx\_MQ e g- $C_3N_4$ /GFx\_US na sonda negativa e menor na sonda positiva em contraste com os eletrodos SWCNT, g- $C_3N_4$ /SWCNT\_MQ e g- $C_3N_4$ /SWCNT\_US. A modificação do eletrodo com GFx mostra um aumento da área eletroativa independentemente da sonda eletroquímica.

Os eletrodos modificados com  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ ,  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ /GFx e  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ /SWCNT foram ainda estudados por voltametria cíclica, tendo-se verificado para três processos consecutivos de redução/oxidação reversíveis do molibdénio,  $Mo^{VI}/Mo^V$ . Adicionalmente, foi possível estabelecer que o processo para o nanomaterial  $PMo_{12}@g-C_3N_4$  é confinado à superfície. Os nanomateriais  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ /GFx e  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ /SWCNT apresentam comportamentos quase-reversíveis, desta forma, a cinética da reação pode contribuir tanto como o fluxo de massa. Foi também calculado o grau de cobertura eletroquímica destes nanomateriais, obtendo-se uma maior quantidade por unidade de área da espécie eletroativa nos compostos  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ /GFx e  $PMo_{12}@g-C_3N_4$ /SWCNT.

Todos os nanomateriais foram posteriormente aplicados na deteção do poluente carbamazepina em solução, por voltametria cíclica e de onda quadrada. Verificou-se um aumento de intensidade de corrente para todos os eletrodos modificados comparativamente ao eletrodo limpo. Isto mostra que os nanomateriais possuem atividade eletrocatalítica para a oxidação da carbamazepina.



## Capítulo 5

---

## Bibliografía





## 5. Bibliografia

1. Drewes, J. E.; Heberer, T.; Reddersen, K., Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* **2002**, 46 (3), 73-80.
2. Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* **2002**, 131 (1-2), 5-17.
3. Joss, A.; Zabczynski, S.; Gobel, A.; Hoffmann, B.; Löffler, D.; McArdell, C. S.; Ternes, T. A.; Thomsen, A.; Siegrist, H., Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme. *Water Research* **2006**, 40 (8), 1686-96.
4. Vieno, N.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L., Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Research* **2007**, 41 (5), 1001-12.
5. Zhou, X. F.; Dai, C. M.; Zhang, Y. L.; Surampalli, R. Y.; Zhang, T. C., A preliminary study on the occurrence and behavior of carbamazepine (CBZ) in aquatic environment of Yangtze River Delta, China. *Environmental Monitoring and Assessment* **2011**, 173 (1), 45-53.
6. Miao, X. S.; Metcalfe, C. D., Determination of cholesterol-lowering statin drugs in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A* **2003**, 998 (1-2), 133-41.
7. Halling-Sorensen, B.; Nors Nielsen, S.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Holten Luthoft, H. C.; Jorgensen, S. E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment--a review. *Chemosphere* **1998**, 36 (2), 357-93.
8. Andreozzi, R.; Marotta, R.; Pinto, G.; Pollio, A., Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* **2002**, 36 (11), 2869-2877.
9. Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Nadal, M.; van der Ploeg, M.; van de Zee, S. E. A. T. M.; Ritsema, C. J., Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* **2015**, 3 (1), 57-65.
10. Dai, C. M.; Geissen, S. U.; Zhang, Y. L.; Zhang, Y. J.; Zhou, X. F., Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)* **2011**, 159 (6), 1660-6.
11. J. B. Leikin, F. P. P., *Poisoning and Toxicology Handbook*. 4th ed.; Informa Health Care: New York, 2008.

12. Zhang, Y.; Geißen, S.-U.; Gal, C., Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* **2008**, 73 (8), 1151-1161.
13. Clara, M.; Strenn, B.; Kreuzinger, N., Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research* **2004**, 38 (4), 947-954.
14. Fent, K.; Weston, A. A.; Caminada, D., Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* **2006**, 76 (2), 122-159.
15. Heberer, T., Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* **2002**, 266 (3), 175-189.
16. Hu, L.; Martin, H. M.; Arce-Bulted, O.; Sugihara, M. N.; Keating, K. A.; Strathmann, T. J., Oxidation of carbamazepine by Mn (VII) and Fe (VI): reaction kinetics and mechanism. *Environmental Science & Technology* **2008**, 43 (2), 509-515.
17. Patil, K.; Bodhankar, S., Simultaneous determination of lamotrigine, phenobarbitone, carbamazepine and phenytoin in human serum by high-performance liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2005**, 39 (1), 181-186.
18. Maggs, J.; Pirmohamed, M.; Kitteringham, N.; Park, B., Characterization of the metabolites of carbamazepine in patient urine by liquid chromatography/mass spectrometry. *Drug Metabolism and Disposition* **1997**, 25 (3), 275-280.
19. Kalanur, S. S.; Seetharamappa, J., Electrochemical Oxidation of Bioactive Carbamazepine and Its Interaction with DNA. *Analytical Letters* **2010**, 43 (4), 618-630.
20. Liu, Q.; Shi, J. B.; Zeng, L. X.; Wang, T.; Cai, Y. Q.; Jiang, G. B., Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes. *Journal of Chromatography A* **2011**, 1218 (2), 197-204.
21. Zhang, B. T.; Zheng, X. X.; Li, H. F.; Lin, J. M., Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Analytica Chimica Acta* **2013**, 784, 1-17.
22. Hussain, C. M.; Mitra, S., Micropreconcentration units based on carbon nanotubes (CNT). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 399 (1), 75-89.
23. Lekawa-Raus, A.; Patmore, J.; Kurzepa, L.; Bulmer, J.; Koziol, K., Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring. *Advanced Functional Materials* **2014**, 24 (24), 3661-3682.
24. Vidu, R.; Rahman, M.; Mahmoudi, M.; Enachescu, M.; Poteca, T. D.; Opris, I., Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. *Frontiers in Systems Neuroscience* **2014**, 8, 91.

25. Zhao, Y.; Zhang, J.; Qu, L., Graphitic carbon nitride/graphene hybrids as new active materials for energy conversion and storage. *ChemNanoMat* **2015**, 1 (5), 298-318.
26. Zambon, A.; Mouesca, J.-M.; Gheorghiu, C.; Bayle, P.; Pécaut, J.; Claeys-Bruno, M.; Gambarelli, S.; Dubois, L., s-Heptazine oligomers: promising structural models for graphitic carbon nitride. *Chemical Science* **2016**, 7 (2), 945-950.
27. Zheng, W.; Wong, N.-B.; Zhou, G.; Liang, X.; Li, J.; Tian, A., Theoretical study of tri-s-triazine and some of its derivatives. *New Journal of Chemistry* **2004**, 28 (2), 275-283.
28. Wang, X.; Maeda, K.; Chen, X.; Takanabe, K.; Domen, K.; Hou, Y.; Fu, X.; Antonietti, M., Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (5), 1680-1681.
29. Maeda, K.; Wang, X.; Nishihara, Y.; Lu, D.; Antonietti, M.; Domen, K., Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (12), 4940-4947.
30. Liu, G.; Niu, P.; Sun, C.; Smith, S. C.; Chen, Z.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M., Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132 (33), 11642-11648.
31. Yan, S.; Li, Z.; Zou, Z., Photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by directly heating melamine. *Langmuir* **2009**, 25 (17), 10397-10401.
32. Gillan, E. G., Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor. *Chemistry of materials* **2000**, 12 (12), 3906-3912.
33. Zou, X.-X.; Li, G.-D.; Wang, Y.-N.; Zhao, J.; Yan, C.; Guo, M.-Y.; Li, L.; Chen, J.-S., Direct conversion of urea into graphitic carbon nitride over mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres under mild condition. *Chemical Communications* **2011**, 47 (3), 1066-1068.
34. Zhang, Y.; Liu, J.; Wu, G.; Chen, W., Porous graphitic carbon nitride synthesized via direct polymerization of urea for efficient sunlight-driven photocatalytic hydrogen production. *Nanoscale* **2012**, 4 (17), 5300-5303.
35. Dante, R. C.; Martín-Ramos, P.; Correa-Guimaraes, A.; Martín-Gil, J., Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, 130 (3), 1094-1102.
36. Cao, S.; Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M., Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Advanced Materials* **2015**, 27 (13), 2150-2176.
37. Wei, W.; Jacob, T., Strong excitonic effects in the optical properties of graphitic carbon nitride g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from first principles. *Physical Review B* **2013**, 87 (8), 085202.

38. Iwano, Y.; Kittaka, T.; Tabuchi, H.; Soukawa, M.; Kunitsugu, S.; Takarabe, K.; Itoh, K., Study of amorphous carbon nitride films aiming at white light emitting devices. *Japanese Journal of Applied Physics* **2008**, 47 (10R), 7842.
39. El-kader, F. A.; Moharram, M.; Khafagia, M.; Mamdouh, F., Influence of the nitrogen content on the optical properties of CN<sub>x</sub> films. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, 97, 1115-1119.
40. Pope, M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer Verlag: 1983.
41. Katsoulis, D. E., A Survey of Applications of Polyoxometalates. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 359-388.
42. Li, Z.; Li, W.; Li, X.; Pei, F.; Wang, X.; Lei, H., Mn(II)-monosubstituted polyoxometalates as candidates for contrast agents in magnetic resonance imaging. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, 101 (7), 1036-1042.
43. Long, D. L.; Cronin, L., Towards polyoxometalate-integrated nanosystems. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2006**, 12 (14), 3698-706.
44. Deng, W.; Zhang, Q.; Wang, Y., Polyoxometalates as efficient catalysts for transformations of cellulose into platform chemicals. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (33), 9817-9831.
45. Hill, C. L., Introduction: Polyoxometalates - Multicomponent molecular vehicles to probe fundamental issues and practical problems. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 1-2.
46. Pope, M. T.; Muller, A., Polyoxometalate Chemistry - an Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angewandte Chemie International Edition* **1991**, 30 (1), 34-48.
47. Baker, L. C. W.; Glick, D. C., Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. *Chem Rev* **1998**, 98 (1), 3-49.
48. Keggin, J. F., Structure of the crystals of 12-phosphotungstic acid. *Nature* **1933**, 132, 351-351.
49. Pope, M. T., *Comprehensive Coordination Chemistry*. Pergamon Press: 1987; Vol. 3.
50. Vogel, A. I., *A Text-Book Of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*. Longmans: 1961.
51. Sadakane, M.; Steckhan, E., Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 219-238.

52. Baker, L. C. W.; Glick, D. C., Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 3-50.
53. Kozhevnikov, I. V., Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews* **1998**, 98 (1), 171-198.
54. Duarte, T. A.; Santos, I. C.; Simões, M. M.; Neves, M. G. P.; Cavaleiro, A. M.; Cavaleiro, J. A., Homogeneous Catalytic Oxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide in the Presence of a Manganese-Substituted Polyoxomolybdate. *Catalysis letters* **2014**, 144 (1), 104-111.
55. Simões, M. M. Q.; Conceição, C. M. M.; Gamelas, J. A. F.; Domingues, P. M. D. N.; Cavaleiro, A. M. V.; Cavaleiro, J. A. S.; Ferrer-Correia, A. J. V.; Johnstone, R. A. W., Keggin-type polyoxotungstates as catalysts in the oxidation of cyclohexane by dilute aqueous hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 144 (3), 461-468.
56. Keita, B.; Nadjo, L., Polyoxometalate-based homogeneous catalysis of electrode reactions: Recent achievements. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 262 (1), 190-215.
57. Durst, R., Chemically modified electrodes: recommended terminology and definitions (IUPAC Recommendations 1997). *Pure and Applied Chemistry* **1997**, 69 (6), 1317-1324.
58. Toth, J. E.; Melton, J. D.; Cabelli, D.; Bielski, B. H.; Anson, F. C., Electrochemistry and redox chemistry of aquaferrotungstosilicate,  $\text{H}_2\text{OFeIIISiW}_{11}\text{O}_{395}$ -in the presence of hydrogen peroxide and hydroxyl. *Inorganic Chemistry* **1990**, 29 (10), 1952-1957.
59. Keita, B.; Bouaziz, D.; Nadjo, L., Strategies for entrapping oxometalates in polymeric matrices: Example of polyaniline as the matrix. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, 255 (1), 307-313.
60. McCreery, R. L., Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical Reviews* **2008**, 108 (7), 2646-2687.
61. Terrones, M., Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annual review of materials research* **2003**, 33 (1), 419-501.
62. Ajayan PM, S. L., Braun PV., *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH: Germany, 2003.
63. Gomez-Romero, P.; Chojak, M.; Cuentas-Gallegos, K.; Asensio, J. A.; Kulesza, P. J.; Casan-Pastor, N.; Lira-Cantu, M., Hybrid organic-inorganic nanocomposite materials for application in solid state electrochemical supercapacitors. *Electrochemistry Communications* **2003**, 5 (2), 149-153.

64. Cuentas-Gallegos, A. K.; Lira-Cantu, M.; Casan-Pastor, N.; Gomez-Romero, P., Nanocomposite hybrid molecular materials for application in solid-state electrochemical supercapacitors. *Advanced Functional Materials* **2005**, 15 (7), 1125-1133.
65. Ji, Y. C.; Huang, L. J.; Hu, J.; Streb, C.; Song, Y. F., Polyoxometalate-functionalized nanocarbon materials for energy conversion, energy storage and sensor systems. *Energy and Environmental Science* **2015**, 8 (3), 776-789.
66. Liu, R. J.; Li, S. W.; Yu, X. L.; Zhang, G. J.; Zhang, S. J.; Yao, J. N.; Keita, B.; Nadjio, L.; Zhi, L. J., Facile Synthesis of Au-Nanoparticle/Polyoxometalate/Graphene Tricomponent Nanohybrids: An Enzyme-Free Electrochemical Biosensor for Hydrogen Peroxide. *Small* **2012**, 8 (9), 1398-1406.
67. Liu, R. J.; Li, S. W.; Yu, X. L.; Zhang, G. J.; Zhang, S. J.; Yao, J. N.; Zhi, L. J., A general green strategy for fabricating metal nanoparticles/polyoxometalate/graphene tri-component nanohybrids: enhanced electrocatalytic properties. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (8), 3319-3322.
68. Gomez-Romero, P., Hybrid organic-inorganic materials - In search of synergic activity. *Advanced Materials* **2001**, 13 (3), 163-174.
69. Simon, P.; Gogotsi, Y., Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* **2008**, 7 (11), 845-854.
70. Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X. B.; Wang, L. Z.; Zhang, A. Q.; Xia, T. C.; Dong, H. C.; Li, X. F.; Zhang, L. S., Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34 (11), 4889-4899.
71. Wang, X. L.; Wang, E. B.; Lan, Y.; Hu, C. W., Renewable PMo12-based inorganic-organic hybrid material bulk-modified carbon paste electrode: Preparation, electrochemistry and electrocatalysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 14 (15-16), 1116-1121.
72. Wang, X. L.; Zhang, H.; Wang, E. B.; Han, Z. B.; Hu, C. W., Phosphomolybdate-polypyrrole composite bulk-modified carbon paste electrode for a hydrogen peroxide amperometric sensor. *Materials Letters* **2004**, 58 (10), 1661-1664.
73. Liu, H. T.; He, P.; Li, Z. Y.; Sun, C. Y.; Shi, L. H.; Liu, Y.; Zhu, G. Y.; Li, J. H., An ionic liquid-type carbon paste polyoxometalate-modified electrode and its properties. *Electrochemistry Communications* **2005**, 7 (12), 1357-1363.
74. Wang, B. X.; Dong, S. J., Electrochemical study of isopoly- and heteropoly-oxometallates film modified microelectrodes .6. Preparation and redox properties of 12-molybdophosphoric acid and 12-molybdosilicic acid modified carbon fiber microelectrodes. *Electrochimica Acta* **1996**, 41 (6), 895-902.
75. Fujibayashi, S.; Nakayama, K.; Nishiyama, Y.; Ishii, Y., Oxidation of Phenols and Hydroquinones by Dioxygen Catalyzed by Mixed Addenda Heteropolyoxometalate on Active-Carbon (Npv6mo6/C). *Chemistry Letters* **1994**, (7), 1345-1348.

76. Gall, R. D.; Hill, C. L.; Walker, J. E., Carbon powder and fiber-supported polyoxometalate catalytic materials. Preparation, characterization, and catalytic oxidation of dialkyl sulfides as mustard (HD) analogues. *Chemistry of Materials* **1996**, 8 (10), 2523-2527.
77. Pan, D. W.; Chen, J. H.; Tao, W. Y.; Nie, L. H.; Yao, S. Z., Phosphopolyoxomolybdate absorbed on lipid membranes/carbon nanotube electrode. *J Electroanalytical Chemistry* **2005**, 579 (1), 77-82.
78. Garrigue, P.; Delville, M. H.; Labrugere, C.; Cloutet, E.; Kulesza, P. J.; Morand, J. P.; Kuhn, A., Top-down approach for the preparation of colloidal carbon nanoparticles. *Chemistry of Materials* **2004**, 16 (16), 2984-2986.
79. Lian, S. Y.; Wang, E. B.; Gao, L.; Kang, Z. H.; Wu, D.; Lan, Y.; Xu, L., Growth of single-crystal magnetite nanowires from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in a surfactant-free hydrothermal process. *Solid State Communications* **2004**, 132 (6), 375-378.
80. Kulesza, P. J.; Skunik, M.; Baranowska, B.; Miecznikowski, K.; Chojak, M.; Karnicka, K.; Frackowiak, E.; Beguin, F.; Kuhn, A.; Delville, M. H.; Starobrzynska, B.; Ernst, A., Fabrication of network films of conducting polymer-linked polyoxometallate-stabilized carbon nanostructures. *Electrochimica Acta* **2006**, 51 (11), 2373-2379.
81. Hu, C. G.; Wang, W. L.; Wang, S. X.; Zhu, W.; Li, Y., Investigation on electrochemical properties of carbon nanotubes. *Diamond Related Materials* **2003**, 12 (8), 1295-1299.
82. Merino, C.; Soto, P.; Vilaplana-Ortego, E.; de Salazar, J. M. G.; Pico, F.; Rojo, J. M., Carbon nanofibres and activated carbon nanofibres as electrodes in supercapacitors. *Carbon* **2005**, 43 (3), 551-557.
83. Xie, X. H.; Nie, Y.; Chen, S.; Ding, W.; Qi, X. Q.; Li, L.; Wei, Z. D., A catalyst superior to carbon-supported-platinum for promotion of the oxygen reduction reaction: reduced-polyoxometalate supported palladium. *Journal Materials Chemistry A* **2015**, 3 (26), 13962-13969.
84. Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2006.
85. Larkin, P., Chapter 2 - Basic Principles. In *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier: Oxford, 2011; pp 7-25.
86. Smith, B. C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press USA, 2011; p 207.
87. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Leddy, J.; Zoski, C. G., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley New York: 1980; Vol. 2.
88. Peljo, P.; Rauhala, T.; Murtomäki, L.; Kallio, T.; Kontturi, K., Oxygen reduction at a water-1, 2-dichlorobenzene interface catalyzed by cobalt tetraphenyl porphyrine—A fuel cell approach. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, 36 (16), 10033-10043.

89. Brett, C.; Brett, A., *Electroanalysis-Oxford Chemistry Primers*. Oxford University Press, Oxford: 1998.
90. Brett, C.; Brett, M. O.; Brett, A. M. C. M.; Brett, A. M. O., *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. 1993.
91. Greef, R.; Peat, R.; Peter, L.; Pletcher, D.; Robinson, J., Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester **1985**, 187.
92. Barker, G. C.; Jenkins, I. L., Square-wave polarography. *Analyst* **1952**, 77 (920), 685-696.
93. Lovrić, M., Square-Wave Voltammetry. In *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, Scholz, F.; Bond, A. M.; Compton, R. G.; Fiedler, D. A.; Inzelt, G.; Kahlert, H.; Komorsky-Lovrić, Š.; Lohse, H.; Lovrić, M.; Marken, F.; Neudeck, A.; Retter, U.; Scholz, F.; Stojek, Z., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 121-145.
94. Chang, F.; Zhang, J.; Xie, Y.; Chen, J.; Li, C.; Wang, J.; Luo, J.; Deng, B.; Hu, X., Fabrication, characterization, and photocatalytic performance of exfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrids. *Applied Surface Science* **2014**, 311, 574-581.
95. Liang, F.; Zhu, Y., Enhancement of mineralization ability for phenol via synergetic effect of photoelectrocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 180, 324-329.
96. Niu, P.; Zhang, L.; Liu, G.; Cheng, H.-M., Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities. *Advanced Functional Materials* **2012**, 22 (22), 4763-4770.
97. Rong, X.; Qiu, F.; Rong, J.; Yan, J.; Zhao, H.; Zhu, X.; Yang, D., Synthesis of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/La and enhanced photocatalytic activity for the degradation of phenol under visible light irradiation. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, 230, 126-134.
98. Yin, W. W.; Daud, W. R. W.; Mohamad, A.; Kadhum, A. A. H.; Majlan, E. H.; Shyuan, L. K., Direct Synthesis of Nitrogen-containing Carbon Nanotubes on carbon Paper for Fuel Cell Electrode. *AIP Conference Proceedings* **2012**, 1455, 181-186.
99. Navaee, A.; Salimi, A.; Soltanian, S.; Servati, P., Facile one-pot synthesis of platinum nanoparticles decorated nitrogen-doped graphene with high electrocatalytic performance for oxygen reduction and anodic fuels oxidation (vol 277, pg 268, 2015). *J Power Sources* **2015**, 283, 505-505.
100. Wang, J.; Huang, J.; Xie, H.; Qu, A., Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution by a simple method. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, 39 (12), 6354-6363.



101. Li, X.; Zhang, J.; Shen, L.; Ma, Y.; Lei, W.; Cui, Q.; Zou, G., Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine. *Applied Physics A* **2009**, 94 (2), 387-392.
102. She, X.; Xu, H.; Wang, H.; Xia, J.; Song, Y.; Yan, J.; Xu, Y.; Zhang, Q.; Du, D.; Li, H., Controllable synthesis of CeO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites and their applications in the environment. *Dalton Transactions* **2015**, 44 (15), 7021-7031.
103. Yan, S. C.; Li, Z. S.; Zou, Z. G., Photodegradation Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fabricated by Directly Heating Melamine. *Langmuir* **2009**, 25 (17), 10397-10401.
104. Khabashesku, V. N.; Zimmerman, J. L.; Margrave, J. L., Powder Synthesis and Characterization of Amorphous Carbon Nitride. *Chemistry of Materials* **2000**, 12 (11), 3264-3270.
105. Liu, Q.; Guo, Y.; Chen, Z.; Zhang, Z.; Fang, X., Constructing a novel ternary Fe(III)/graphene/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst with enhanced visible-light driven photocatalytic activity via interfacial charge transfer effect. *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, 183, 231-241.
106. Patnaik, S.; Martha, S.; Acharya, S.; Parida, K. M., An overview of the modification of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with high carbon containing materials for photocatalytic applications. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2016**, 3 (3), 336-347.
107. Skunik, M.; Chojak, M.; Rutkowska, I. A.; Kulesza, P. J., Improved capacitance characteristics during electrochemical charging of carbon nanotubes modified with polyoxometallate monolayers. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (11), 3862-3869.
108. Mizuno, N.; Katamura, K.; Yoneda, Y.; Misono, M., Catalysis by heteropoly compounds. *Journal of Catalysis* **1983**, 83 (2), 384-392.
109. Canioni, R.; Roch-Marchal, C.; Secheresse, F.; Horcajada, P.; Serre, C.; Hardi-Dan, M.; Ferey, G.; Greneche, J.-M.; Lefebvre, F.; Chang, J.-S.; Hwang, Y.-K.; Lebedev, O.; Turner, S.; Van Tendeloo, G., Stable polyoxometalate insertion within the mesoporous metal organic framework MIL-100(Fe). *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21 (4), 1226-1233.
110. Tong, J.; Wang, W.; Su, L.; Li, Q.; Liu, F.; Ma, W.; Lei, Z.; Bo, L., Highly selective oxidation of cyclohexene to 2-cyclohexene-1-one over polyoxometalate/metal-organic framework hybrids with greatly improved performances. *Catalysis Science & Technology* **2017**, 7 (1), 222-230.
111. Da Silva, M. J.; Teixeira, M. G., An unexpected behavior of H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid catalyst on the biphasic hydrolysis of vegetable oils. *RSC Advances* **2017**, 7 (14), 8192-8199.
112. Aouissi, A.; Al-Othman, Z. A.; Al-Anezi, H., Reactivity of heteropolymolybdates and heteropolytungstates in the cationic polymerization of styrene. *Molecules (Basel, Switzerland)* **2010**, 15 (5), 3319-28.

113. Chen, Q.; Shen, L.-M.; Xia, J.; Chen, X.-W.; Wang, J.-H., Preparation of Keggin-type phosphomolybdate by a one-step solid-state reaction at room temperature and its application in protein adsorption. *Journal of Separation Science* **2014**, 37 (19), 2716-2723.
114. Muthoosamy, K.; Bai, R. G.; Abubakar, I. B.; Sudheer, S. M.; Lim, H. N.; Loh, H. S.; Huang, N. M.; Chia, C. H.; Manickam, S., Exceedingly biocompatible and thin-layered reduced graphene oxide nanosheets using an eco-friendly mushroom extract strategy. *Internacional Journal Nanomedicine* **2015**, 10, 1505-1519.
115. Lipińska, M. E.; Rebelo, S. L. H.; Pereira, M. F. R.; Gomes, J. A. N. F.; Freire, C.; Figueiredo, J. L., New insights into the functionalization of multi-walled carbon nanotubes with aniline derivatives. *Carbon* **2012**, 50 (9), 3280-3294.
116. Santra, S.; Ranjan, P.; Bera, P.; Ghosh, P.; Mandal, S. K., Anchored palladium nanoparticles onto single walled carbon nanotubes: Efficient recyclable catalyst for N-containing heterocycles. *Rsc Advances* **2012**, 2 (19), 7523-7533.
117. Dementjev, A. P.; de Graaf, A.; van de Sanden, M. C. M.; Maslakov, K. I.; Naumkin, A. V.; Serov, A. A., X-ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase in carbon-nitrogen films. *Diamond and Related Materials* **2000**, 9 (11), 1904-1907.
118. Liao, Y.; Zhu, S.; Ma, J.; Sun, Z.; Yin, C.; Zhu, C.; Lou, X.; Zhang, D., Tailoring the Morphology of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by Self-Assembly towards High Photocatalytic Performance. *ChemCatChem* **2014**, 6 (12), 3419-3425.
119. Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M., Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H<sub>2</sub>-Production Activity of Graphene/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (15), 7355-7363.
120. Boyd, K. J.; Marton, D.; Todorov, S. S.; Albayati, A. H.; Kulik, J.; Zuhr, R. A.; Rabalais, J. W., Formation of C-N Thin-Films by Ion-Beam Deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1995**, 13 (4), 2110-2122.
121. Perez-Romo, P.; Potvin, C.; Manoli, J. M.; Chehimi, M. M.; Djéga-Mariadassou, G., Phosphorus-Doped Molybdenum Oxynitrides and Oxygen-Modified Molybdenum Carbides: Synthesis, Characterization, and Determination of Turnover Rates for Propene Hydrogenation. *Journal of Catalysis* **2002**, 208 (1), 187-196.
122. Zhang, S.; Hang, N. T.; Zhang, Z.; Yue, H.; Yang, W., Preparation of g-C(3)N(4)/Graphene Composite for Detecting NO(2) at Room Temperature. *Nanomaterials (Basel)* **2017**, 7 (1).
123. Bukhovets, V. L.; Gorodetsky, A. E.; Zalavutdinov, R. K.; Markin, A. V.; Kazansky, L. P.; Arkhipushkin, I. A.; Zakharov, A. P.; Dmitriev, A. M.; Razdobarin, A. G.; Mukhin, E. E., Sputtering of Mo and Al in D<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> plasma cleaning discharge. *Nuclear Materials and Energy* **2017**.

124. Nunes, M.; Fernandes, D. M.; Rocha, I. M.; Pereira, M. F. R.; Mbomekalle, I.-M.; de Oliveira, P.; Freire, C., Phosphomolybdate@Carbon-Based Nanocomposites as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *ChemistrySelect* **2016**, 1 (19), 6257-6266.
125. Antoniuk, K.; Kowalik, P.; Próchniak, W.; Konkol, M.; Wach, A.; Kuśtrowski, P.; Ryczkowski, J., Effect of flash calcined alumina support and potassium doping on the activity of Co–Mo catalysts in sour gas shift process. *Applied Catalysis A: General* **2012**, 423, 114-120.
126. Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Bonanni, A.; Pumera, M., Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (14), 7150-7188.
127. Chen, D.; Tang, L.; Li, J., Graphene-based materials in electrochemistry. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39 (8), 3157-3180.
128. Gupta, S.; Price, C., Scanning electrochemical microscopy of graphene/polymer hybrid thin films as supercapacitors: Physical-chemical interfacial processes. *AIP Advances* **2015**, 5 (10), 107113.
129. Novoselov, K. S.; Morozov, S. V.; Mohinddin, T. M. G.; Ponomarenko, L. A.; Elias, D. C.; Yang, R.; Barbolina, I. I.; Blake, P.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Giesbers, J.; Hill, E. W.; Geim, A. K., Electronic properties of graphene. *Physica Status Solidi (b)* **2007**, 244 (11), 4106-4111.
130. Zou, Y.; Wang, S., Interconnecting Carbon Fibers with the In-situ Electrochemically Exfoliated Graphene as Advanced Binder-free Electrode Materials for Flexible Supercapacitor. *Scientific Reports* **2015**, 5, 11792.
131. Fernandes, D. M.; Simões, S. M.; Carapuça, H. M.; Cavaleiro, A. M., Functionalisation of glassy carbon electrodes with deposited tetrabutylammonium microcrystalline salts of lacunary and metal-substituted  $\alpha$ -Keggin-polyoxosilicotungstates. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (22), 6580-6588.
132. Brownson, D. A.; Kampouris, D. K.; Banks, C. E., Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (21), 6944-6976.
133. Teixeira, J. G.; Veiga, A.; Carvalho, A. J. P.; Teixeira, D. M., Electro-oxidation of carbamazepine metabolites: characterization and influence in the voltammetric determination of the parent drug. *Electrochimica Acta* **2013**, 108, 51-65.
134. Veiga, A.; Dordio, A.; Carvalho, A. P.; Teixeira, D. M.; Teixeira, J. G., Ultra-sensitive voltammetric sensor for trace analysis of carbamazepine. *Analytica Chimica Acta* **2010**, 674 (2), 182-189.
135. Chng, E. L. K.; Pumera, M., Nanographitic impurities are responsible for electrocatalytic activity of carbon nanotubes towards oxidation of carbamazepine. *Electrochemistry Communications* **2011**, 13 (8), 781-784.